

CHEMICAL
LIBRARY

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

DEC 13 1929

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

52. Band, 5. Heft

(Mit 1 Textfigur)

(Ausgegeben im Oktober 1929)



Leipzig 1929

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A. G.
Wien und Leipzig

INHALT

	Seite
Beutel E. und Kutzlugg A. , Über die Einwirkung von Eisenchlorid auf Zink.	339
Moser L. und Reif W. , Die Bestimmung und Trennung seltener Metalle von anderen Metallen. (XVI. Mitteilung.) Die Trennung des Thalliums von den drei- und vierwertigen Metallen.	343
Moser L. und Blaustein W. , Die Bestimmung und Trennung seltener Metalle von anderen Metallen. (XVII. Mitteilung.) Die Fällung des Wolframs mit Tannin und Antipyrin, seine Trennung von den drei- und zweiwertigen Metallen, vom Zinn und von der Kieselsäure.	351
Gebauer-Fülneegg E. und Riesz E. , Über den Oxydationsverlauf bei Arylschwefelaryliden III.	365
Riesz E. und Feiks R. , Über die Einwirkung von aromatischen Sulfochloriden auf β -Aminoanthrachinon	372
Blumenstock-Halward E. und Riesz E. , Notiz über das Trimercapto- β -naphthol.	377
Dadieu A. und Kohlrausch K. W. F. , Studien zum Ramaneffekt. II. Das Ramanspektrum organischer Substanzen (Benzolderivate). (Mit 1 Textfigur.)	379
Dadieu A. und Kohlrausch K. W. F. , Studien zum Ramaneffekt. III. Versuche zur Deutung der Ramanspektren	396

Über die Einwirkung von Eisenchlorid auf Zink

Von

Ernst Beutel und Artur Kutzlnigg

Aus dem Technologischen Institut der Hochschule für Welthandel, Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Im folgenden soll gezeigt werden, wie durch Änderung der physikalisch-chemischen Bedingungen der Reaktion zwischen Zink und Eisenchlorid die Abscheidungsweise des Eisens beeinflußt werden kann. Die Art und Weise der Niederschlagung ist insbesondere für die Metallfärbung von Bedeutung.

Ein Verfahren, Zink mittels Eisenchlorids grau zu färben, ist bekannt¹, doch ist die Natur der Färbung bisher nicht untersucht worden. Auch fehlten nähere Angaben über die einzuhaltenden Bedingungen der offenbar empirisch gefundenen Färbung.

Die Verfasser haben sich im folgenden die Aufgabe gestellt, die Färbung vom wissenschaftlichen Standpunkte aus zu betrachten.

Zunächst wurden die zur Reaktion geeigneten Konzentrationen ermittelt. Das Zink wurde in Form von kleinen quadratisch geschnittenen Walzblechen und in Form von runden Prägungen von 4 cm Durchmesser verwendet.

Lösungen, die weniger als 100 g FeCl_3/L^2 enthalten (5, 20, 50 g), färben das blanke Zink praktisch nicht an und es beginnt lediglich bei der Konzentration 100 g/L ein zunächst noch ungleichmäßiger grauer Überzug aufzutreten. Erst bei der Konzentration von 200 g/L erhält man etwa im Verlauf einer halben Stunde eine schöne grauschwarze Färbung. In stärkeren Lösungen entsteht sie rascher, am geeignetsten ist eine Lösung von 500 g/L. Verzinktes Eisenblech verhält sich wie reines Walzblech, im Sandstrahle mattiertes Zink färbt sich leichter an und wird auch schon durch Lösungen von 50 und 100 g/L bei längerer Einwirkung dunkler gefärbt.

Der Überzug gibt beim Betupfen mit salpetersäurehaltiger Ferrozyankaliumlösung einen Niederschlag von Berlinerblau, wodurch die Gegenwart von Eisen nachgewiesen wurde.

Nach der Einwirkung des Eisenchlorids läßt sich ein lockerer, grauer Belag von der Oberfläche abreiben, der aus mikroskopisch nicht auflösbaren, unregelmäßigen Körnern besteht, die eigentliche Färbung haftet jedoch fest. Eine qualitative

¹ Siehe Buchner, Die Metallfärbung, Krayn 1920, S. 141.

² Die Konzentrationsangaben beziehen sich auf die in einem Liter Wasser aufgelösten Mengen.

Prüfung des pulverigen Überzuges zeigte, daß er neben Eisen auch Zink enthält. Um die Schichtdicke annähernd zu ermitteln, wurde die niedergeschlagene Eisenmenge bestimmt, u. zw. aus der Differenz des Eisengehaltes vor und nach der Einwirkung. Der Eisengehalt wurde durch Titration mittels Permanganats ermittelt:

0.0025 g Fe nach halbstündiger Einwirkung von 20 cm³ einer 300 g im Liter enthaltenden Lösung, Oberfläche etwa 12 cm²; Schichtdicke daher etwa 0.0003 mm.

Selbst nach mehrstündigem Liegen in destilliertem Wasser ist kein Rosten der Schichte zu beobachten, doch bedeckt sich das Metall mit weißen, geringelten Fädchen von Zinkhydroxyd. Das Zink oxydiert sich also vor dem Eisen und schützt dieses vor dem Rosten. Bei längerem Verweilen der Zinkbleche in Lösungen von 500—1000 g/L geht der Eisenüberzug in dichtes, dunkelbraunes Hydroxyd über, das sich leicht abreiben läßt. Die bei der Hydrolyse des Eisenchlorids entstehende Salzsäure greift das Zink an und das Metall bedeckt sich bald mit Gasblasen, wobei nach längerer Einwirkung das der verbrauchten Säure entsprechende Eisenhydroxyd ausfällt. Der Gewichtsverlust der Versuchsobjekte betrug in Lösungen vom Gehalte von 5, 20 und 200 g/L nach 48 Stunden 0.38%, 1.3% und 7%. Bei Konzentrationen unter 100 g/L wird, da eine Eisenabscheidung nicht merklich ist, das Eisenchlorid hauptsächlich zu Eisenchlorür reduziert.

Zinkstaub, mit verschieden konzentrierten Eisenchloridlösungen (je 10 cm³ mit 0.5 g Zn) geschüttelt, ergibt eine weitgehende Reduktion des Ferrichlorids zu Ferrochlorid unter gleichzeitiger Ausfällung der restlichen Ferri-Ionen als Hydroxyd.

Aus konzentrierten Eisenchloridlösungen schlägt blankes Zink Eisen in zusammenhängender Schichte mit metallisch glänzender Oberfläche nieder. Zunächst entsteht auch hier ein festhaftender, grauer Überzug unter einer pulverigen Abscheidung, aber früher oder später, je nach der Stärke der Lösung, bildet sich eine helle, glänzende, metallische Schichte. Sie ist sehr brüchig, blättert beim Biegen des Versuchsbleches ab, ja springt bei Erreichung einer bestimmten Dicke von selbst auf. Unter ihr erscheint der oben erwähnte grauschwarze Überzug, auf dem sich neuerdings die metallische Schichte ausbildet. Das Zinkblech wird nach und nach stark angefressen, die Gasentwicklung ist jedoch nur schwach. In einer gesättigten Eisenchloridlösung bildet sich der erwähnte Überzug in etwa 5 Minuten, in einer Lösung von 1000 g/L in einer Stunde. Selbst eine 200 g/L-Lösung ergab, allerdings erst nach zweistündiger Einwirkung, die metallische Eisenabscheidung. Auch der abblätternde, mattschwarze Überzug, der sich mitunter bildete, wurde analysiert.

Das aus der gesättigten Eisenchloridlösung abgeschiedene Metall enthält 57·44% Fe, das aus einer 1000-*g*-Lösung erhaltene 36·78% Fe, der erwähnte schwarze Überzug (500 *g/L*) 34·33% Fe. Die Schichtdicke wurde im ersten Falle aus der abgeschiedenen Menge von 0·2170 *g* bei einer Oberfläche von 32 *cm*² unter Annahme eines mittleren spezifischen Gewichtes von 7·5 zu 0·009 *mm* errechnet.

Der Zinkgehalt des metallischen Niederschlages kann vielleicht durch eine Diffusion der Metalle ineinander erklärt werden. Diese wird jedenfalls durch die große Oberflächenentwicklung bei der Abscheidung gefördert. Auch bei der elektrolytischen Verzinkung von Eisen ist ja eine Legierungsbildung nachgewiesen worden³.

Wird Zinkstaub auf einem Objektträger mit einem Tropfen einer Eisenchloridlösung (500 *g/L*, 1000 *g/L*, gesättigt) versetzt, so kann man unter dem Mikroskope mitunter schön ausgebildete, klar verästelte Dendriten und tannenzweigartige Bildungen beobachten. Die Frage nach der Struktur der Abscheidung auf massivem Metall konnte bisher nicht entschieden werden. Sie bleibt einer späteren Untersuchung mit einem Metallmikroskop vorbehalten.

Ferrosulfat, an Stelle von Eisenchlorid verwendet, gibt sowohl in verdünnter als auch in konzentrierter Lösung graue Überzüge.

Alkoholische Ferrichloridlösungen (50 bzw. 200 *g* FeCl₃ 6 aqu. in einem *L* 95% A. gelöst) färben zunächst ebenfalls grau. In der konzentrierteren Lösung erhält man schon durch kurzes Eintauchen eine glänzend graue Schichte. Nach wenigen Minuten wird die Zinkoberfläche in beiden Lösungen silberglänzend, die gebildete Schichte neigt aber dazu, rissig zu werden und abzurollen, ist also praktisch nicht zu verwenden.

Um einen für die Metallfärbung brauchbaren, metallisch glänzenden Eisenniederschlag zu erhalten, versuchten wir wie bei der Verkupferung des Zinks zu verfahren, die bekanntlich nur bei Anwendung von Komplexsalzlösungen (Ammoniak-, Tartrat-, oder Zyan-Komplexe) gelingt.

Durch Zusatz von Fluor-Ion, das sich dem Ferri-Ion gegenüber stark komplexbildend betätigt⁴, gelang es in der Tat einen zusammenhängenden und fest haftenden, taubengrauen Eisenüberzug zu erhalten.

20 *cm*³ einer Lösung von 500 *g* FeCl₃/*L* H₂O wurden mit so viel Ammoniumfluorid versetzt, daß sich der zunächst gebildete weiße Niederschlag zu einer farblosen Flüssigkeit auflöste (etwa 3 *g*). Wirkt diese Lösung 20—30' ein, so ist das Zink mit einem grauen Überzug versehen, der an die Altsilberfärbung⁵

³ Förster, Elektrochemie wässriger Lösungen, S. 184.

⁴ Siehe Erich Müller, Das Eisen und seine Verbindungen, S. 76; Peters, Z. physikal. Chem. 26, S. 193—236.

⁵ Beutel, Bewährte Arbeitsweisen der Metallfärbung, II. Auflage, Wien und Leipzig, 1925.

erinnert. An trockener Luft erhält er sich unverändert; unter Wasser rostet er stark.

Möglicherweise erfolgt auch die Abscheidung aus konzentrierten Eisenchloridlösungen unter Mitwirkung von Komplex-Ionen, da für eine Selbstkomplexbildung verschiedene elektrochemische Messungen sprechen⁶. ($2\text{FeCl}_3 = \text{Fe}^{+++} + \text{FeCl}_6^{---}$.)

Weitere Versuche zur Erzielung einer dispersen Abscheidung wurden mit Kolloidzusätzen (Leim) unternommen. Die Ergebnisse entsprachen auch der Erwartung insofern, als sich in einer Lösung, die 250 g Eisenchlorid und 5 g Leim/L enthielt, nach Entfernung eines schwarzen Belages, eine matte, hellgraue Färbung zeigte (Einwirkungsdauer 20–30').

Zusammenfassung.

Wässrige Eisenchloridlösungen mit mindestens 200 g/L überziehen blanke Zinkoberflächen mit einer festhaftenden schwarzgrauen Schichte. In konzentrierten Lösungen ist die Abscheidung metallisch glänzend ohne jedoch festzuhaften. Die Schichte enthält neben Eisen beträchtliche Mengen Zink. Die Schichtdicke wird in zwei Fällen berechnet. Zusätze von komplexbildendem Ammoniumfluorid einerseits, von Leimlösung andererseits geben Lösungen, die eine festhaftende, taubengraue Eisenabscheidung bewirken.

⁶ Peters, l. c.

Die Bestimmung und Trennung seltener Metalle von anderen Metallen

(XVI. Mitteilung)

Die Trennung des Thalliums von den drei- und vierwertigen Metallen

Von

Ludwig Moser und Wilhelm Reif

Aus dem Institut für analytische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Vor einiger Zeit wurde die quantitative Analyse des Thalliums überprüft¹ und festgestellt, daß die übliche Fällung als Thallium (I) jodid strengen Anforderungen an Genauigkeit nicht entspricht, u. zw. weil es einerseits zu wenig schwerlöslich ist, andererseits die Unmöglichkeit besteht, den Niederschlag vollständig auszuwaschen, ohne daß merkliche Thalliummengen ins Filtrat gelangen. Deshalb wurde vorgeschlagen, als Fällungs- und Wägungsform das unter geeigneten Bedingungen praktisch unlösliche Thallium (I) chromat hierfür zu verwenden, und es wurden auf dieser Grundlage eine Anzahl von Trennungen mit gutem Erfolge ausgearbeitet, die dort einzusehen sind. Die noch zu lösende Aufgabe besteht nun darin, eine generelle Trennung des Thalliums von den Sesquioxiden und den vierwertigen Metallen Titan, Zirkonium und Thorium auszuarbeiten.

Natürlich scheidet die theoretisch mögliche Fällung dieser Ionen mit Ammoniak von vornherein wegen der beträchtlichen Adsorption des Thalliums durch die mit Ammoniak erhaltenen schleimigen Niederschläge aus, und es kann nur eine solche Methode zum Ziele führen, nach der dichte Niederschläge erhalten werden, oder nach denen Thallium zuerst gefällt wird.

Es war nun naheliegend, daß man auch hier versuchte, zwei im hiesigen Institute schon vielfach mit Erfolg angewandte Methoden heranzuziehen: Die Tanninfällung und die Hydrolyse mit Ammoniumnitrit in der verbesserten Form.

Die ersten Versuche galten der Trennung des Chroms vom Thallium durch Herstellung der Chromhydroxyd-Tanninadsorptionsverbindung in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Ammoniumazetat und Ammonnitrat².

¹ Moser und Brukl, Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 709, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 135, 1926, S. 709.

² Moser und Singer, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 673, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1927, S. 673.

Da dabei immer $Tl(I)$ ion adsorbiert wurde, so wurde die doppelte Fällung versucht, wobei der Niederschlag in verdünnter, heißer H_2SO_4 gelöst wurde. Das im Filtrat befindliche Thallium wurde als Tl_2S gefällt, dieses in HNO_3 gelöst, die HNO_3 abgedampft, der Rückstand in H_2O aufgenommen, das teilweise oxydierte Thallium mit KCN wieder in $Tl(I)$ ion übergeführt und dieses nach der Chromatmethode bestimmt.

Es zeigte sich, trotz verschiedener Abänderungen der Fällungsbedingungen (hauptsächlich Änderungen der $[H^+]$, daß die Werte für Chrom zu hoch, für Thallium immer zu niedrig ausfielen, und demgemäß wurde beim Einäschern des Filters vom Chrom-Tanninniederschlag eine Grünfärbung der Flamme, herrührend vom adsorbiertem Thallium, bemerkt.

Ähnliche Erfahrungen wurden auch bei den Versuchen zur Trennung des Aluminiums vom Thallium auf diesem Wege gemacht. $Tl(I)$ ion ähnelt eben zu sehr den Alkaliionen, die erfahrungsgemäß ebenfalls vom Metallhydroxyd-Adsorptionskomplex stark adsorbiert werden³.

Es ist also die Tanninmethode zur Trennung der Sesquioxyde vom Thallium ungeeignet.

Die Hydrolyse der drei- und vierwertigen Metalle mit Ammoniumnitrit und ihre Trennung vom Thallium.

Da die Trennungsversuche mit Gerbsäure wegen der Adsorption des Thalliums nicht zum Ziele führten, mußte getrachtet werden, eine solche Methode zur Abscheidung dieser Metalle zu finden, bei der dichte Niederschläge erhalten werden konnten. Da die bereits früher mehrfach benützten Halogenid-Halogenatgemische hier ohne Erfolg waren, griffen wir auf die von E. Schirm⁴ geschaffene Hydrolyse mit Ammoniumnitrit zurück, die in der von dem einen von uns verbesserten Form⁵ zur Anwendung kam. Durch den Zusatz von Methylalkohol erreicht man, daß die bei der Reaktion gebildete salpetrige Säure sich rasch unter Bildung von Salpetrigsäure-Methylester verflüchtigt, und so die Bildung von Salpetersäure verhindert wird, die lösend auf das Metallhydroxyd einwirken würde.

Bereits die ersten Versuche in dieser Richtung brachten vollen Erfolg; die Niederschläge waren durchwegs leicht filtrier- und auswaschbar, es zeigte sich keine Adsorption von $Tl(I)$ ion und man brauchte daher in der Regel nur einmal fällen. Das im Filtrate befindliche Thallium wurde als Tl_2CrO_4 bestimmt.

Thallium von Aluminium.

Es wurde schon oben bemerkt, daß die Fällung des Aluminiums mit Ammoniak wegen der Adsorption von Thallium (I)ion nicht zu gebrauchen ist. In einer früheren Arbeit⁶ wurde

³ Eine Anzahl von Beleganalysen sind in der Dissertation von W. Reif enthalten.

⁴ E. Schirm, Chem. Ztg. 33, 1909, S. 877.

⁵ Moser und Singer, a. a. O.

⁶ Moser und Brukl, a. a. O.

gezeigt, daß man das Thallium als Chromat aus einer ammoniakalischen Lösung fällen könne, die Aluminium durch Zusatz von Sulfosalizylsäure, komplex gebunden, enthält. Diese Methode eignet sich ganz besonders zur Bestimmung von kleinen Thalliummengen, da dieses zuerst abgeschieden wird.

Bei der Ammoniumnitritmethode wird zuerst das Aluminium gefällt. Man geht am besten von den Sulfaten aus; da die Lösung nur schwach sauer sein soll, so muß zuerst annähernd neutralisiert werden, was jedoch wegen der Löslichkeit von Tl_2CrO_4 in Ammonsalzen nicht mit Ammoniak, sondern mit Na_2CO_3 erfolgen soll.

Arbeitsvorschrift:

Die saure Lösung der Sulfate (bis 0.3 g Al_2O_3 enthaltend) wird mit Na_2CO_3 annähernd neutralisiert, dann gibt man 20 cm^3 7%ige Ammoniumnitritlösung zu, erwärmt auf 40°, fügt 20 cm^3 Methylalkohol zu und erhält etwa 20 Minuten im schwachen Sieden. Durch neuerlichen Zusatz von etwas Ammoniumnitrit und Methylalkohol und nach kurzem Aufkochen überzeugt man sich von der Vollständigkeit der Fällung. Nach dem Absitzen des Niederschlages filtriert man heiß durch ein Papierfilter, wäscht mit ammoniumnitrat haltigem H_2O und erhitzt den vorge trockneten Niederschlag samt dem Filter im Platintiegel auf volle Rotglut wobei Al_2O_3 erhalten wird.

Das Filtrat wird auf 100–200 cm^3 eingedampft, ammoniakalisch gemacht, und das Thallium in der Siedehitze unter Umrühren mit so viel K_2CrO_4 gefällt, daß eine 2%ige Lösung davon entsteht. Nach dem Abkühlen setzt man noch 10 cm^3 50%igen Alkohol zu. Das Tl_2CrO_4 wird nach 12stündigem Stehen durch einen Glassintertiegel mit 1%iger K_2CrO_4 -Lösung dekantiert und filtriert, dann mit 50%igem Alkohol so lange gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit farblos ist. Der Niederschlag wird bei 120° getrocknet und dann gewogen.

Angew.: Al_2O_3	0.1219	Tl_2CrO_4	0.0499	Gef.: Al_2O_3	0.1219	Tl_2CrO_4	0.0498
	0.0305		0.1995		0.0304		0.1992
	0.1524		0.2494		0.1529		0.2498
	0.3048		0.0499		0.3050		0.0496

Schließlich sei noch hervorgehoben, daß die Fällung des Aluminiums mit Ammoniumnitrit und Methylalkohol wegen ihrer Genauigkeit auch vorteilhaft für die Bestimmung dieses Metalles Verwendung finden kann.

Thallium von Chrom.

Hier gilt das beim Aluminium Gesagte; kleine Mengen Thallium werden zuerst aus sulfosalizylsaurer Lösung bei Gegenwart von Ammoniak als Tl_2CrO_4 abgeschieden.

Die Hydrolyse mit Ammoniumnitrit und Methylalkohol wird nach der beim Aluminium gegebenen Vorschrift ausgeführt.

Angew.:	Cr_2O_3	0·0835	Ti_2CrO_4	0·2494	Gef.:	Cr_2O_3	0·0833	Ti_2CrO_4	0·2490
		0·1044		0·0998			0·1037		0·0999
		0·0209		0·2494			0·0212		0·2496
		0·2088		0·0499			0·2086		0·0500

Auch als Einzelbestimmung des Chroms ist die Methode empfehlenswert.

Thallium von Eisen.

Hier bewährte sich die Nitritmethode ganz besonders; der Niederschlag ist sehr leicht auswaschbar. Es gilt wieder die beim Aluminium gegebene Arbeitsvorschrift.

Angew.:	Fe_2O_3	0·0805	Ti_2CrO_4	0·2494	Gef.:	Fe_2O_3	0·0800	Ti_2CrO_4	0·2498
		0·0403		0·4990			0·0406		0·4993
		0·1610		0·1995			0·1609		0·1993
		0·4025		0·0499			0·4028		0·0495

Wir haben so eine einfache unter allen Gehaltsverhältnissen sichere Methode, um Eisen und Aluminium (Chrom ist weniger wichtig) vom Thallium zu trennen. Ist sehr wenig Thallium vorhanden, so kann man dieses in sulfosalizylsäure-ammoniakalischer Lösung als Ti_2CrO_4 zuerst abscheiden und im Filtrate Eisen und Aluminium bestimmen.

Thallium von Thorium.

Wenn wir eine schwach saure Thoriumlösung mit Ammoniumnitrit und Methylalkohol in der Hitze versetzen, so findet die Hydrolyse unmeßbar rasch statt, wobei $\text{Th}(\text{OH})_4$ häufig flockig, also stark kolloidal, ausfällt. Dagegen wird der Niederschlag dichter, wenn man die Hydrolyse langsam durchführt, also am besten so vorgeht, daß man die Thoriumlösung zuerst in der Kälte mit Ammoniumnitrit versetzt, dann langsam erwärmt, und erst nachdem bereits ein Teil des Niederschlages ausgefallen ist, Methylalkohol zugibt. Von dieser kleinen Änderung abgesehen, gilt sonst die oben angeführte Arbeitsvorschrift.

Angew.:	ThO_2	0·0709	Ti_2CrO_4	0·4990	Gef.:	ThO_2	0·0712	Ti_2CrO_4	0·4986
		0·3543		0·0997			0·3546		0·0995
		0·1417		0·1995			0·1416		0·1999
		0·0354		0·4990			0·0351		0·4996

Thallium von Zirkonium.

Thallium von Titan.

Hier gilt das beim Thorium Gesagte, die beiden Metalle liegen als Sulfate vor.

Angew.:	ZrO ₂	0·0785	Tl ₂ CrO ₄	0·0997	Gef.:	ZrO ₂	0·0782	Tl ₂ CrO ₄	0·0994
		0·1570		0·1995			0·1574		0·1990
		0·0314		0·4990			0·0311		0·5000
		0·0628		0·1995			0·0629		0·1991
Angew.:	TiO ₂	0·0212		0·4990	Gef.:	TiO ₂	0·0210		0·4993
		0·1060		0·0997			0·1055		0·0996
		0·0424		0·1995			0·0423		0·1997
		0·0106		0·4990			0·0107		0·4988

Thallium von Cer.

Auch für die Trennung des Cers vom Thallium wurde die Nitritmethode versucht. Es zeigte sich jedoch, daß hier die Hydrolyse sehr lange dauerte, und das Filtrat niemals ganz frei von Cer war. Deshalb mußte man nach einer anderen Trennungsmöglichkeit Umschau halten. Ausgeschlossen ist dabei die Cer(IV)stufe, da diese mit Tl(I)ion unter Valenzwechsel in Reaktion tritt.

Da auch hier die Ammoniakmethode wegen der starken Adsorption versagt, so griffen wir auf die klassische Oxalatomethode zurück, nach der die seltenen Erden von der Mehrheit der Metalle der Schwefelammoniumgruppe geschieden werden können.

Wegen der Anwesenheit von Thallium, das ein schwerlösliches Chlorid bildet, erfolgt die Fällung des Cer(III)ions mit Ammoniumoxalat bei Gegenwart von H₂SO₄ oder mit Oxalsäure, jedoch ist der so erhaltene Niederschlag nicht ganz unlöslich, was bereits Hauser und Wirth⁷ festgestellt haben. Deshalb kann auch die Trennung des Cers vom Thallium mit Oxalsäure nicht als ganz exakte Methode gelten.

Arbeitsvorschrift:

Die fast neutrale Lösung von Ce₂(SO₄)₃ und Tl₂SO₄ wird auf 60° erwärmt und das Cer durch einen geringen Überschuß von Oxalsäure gefällt. Nach zwölfstündigem Stehenlassen der Fällungsflüssigkeit wird der Niederschlag kristallinisch. Es wird filtriert, heiß gewaschen, Niederschlag und Filter vorgetrocknet und durch starkes Glühen im Platintiegel CeO₂ erhalten.

Das Filtrat wird auf etwa 200 cm³ eingengt und das Thallium in ammoniakalischer Lösung als Tl₂CrO₄ abgeschieden.

Angew.:	CeO ₂	0·4624	Tl ₂ CrO ₄	0·0499	Gef.:	CeO ₂	0·4610	Tl ₂ CrO ₄	0·0501
		0·2312		0·4990			0·2310		0·5040
		0·4624		0·1995			0·4628		0·2000
		0·0462		0·4990			0·0463		0·5013

⁷ Hauser und Wirth, Z. anal. Chem. 47, 1908, S. 389.

Thallium von Molybdän.

Wird eine Molybdatlösung mit einer Thallium(I)-Lösung in saurer Lösung zusammengebracht, so bildet sich schwerlösliches Thallium(I)-molybdat Tl_2MoO_4 , eine Reaktion, die auch als mikrochemischer Nachweis für Molybdän verwendet wird. Dieses Salz ist jedoch in starkem Ammoniak in der Hitze leicht löslich.

Wegen der Bildung des schwerlöslichen Salzes kann man daher hier mit der Nitritmethode nichts anfangen, dagegen ist es möglich, zuerst das Thallium aus der ammoniakalischen Lösung mit Chromat abzuscheiden.

Angew.: MoO_3	0.0322	Tl_2CrO_4	0.4990	Gef.: Tl_2CrO_4	0.4992
	0.3218		0.0499		0.0502
	0.1286		0.1995		0.1999
	0.0643		0.2494		0.2492

Auf die Bestimmung des Molybdäns im Filtrate wurde wegen der Gegenwart von Chrom verzichtet.

Thallium von Wolfram.

Hier gilt ähnliches wie beim Molybdän, in saurer Lösung entsteht schwerlösliches Thallium(I)-wolframat Tl_2WO_4 , ein Salz, das in konzentriertem Ammoniak in der Hitze löslich ist*.

Man fällt daher in ammoniakalischer Lösung zuerst das Thallium als Tl_2CrO_4 und geht in der beim Molybdän beschriebenen Weise vor.

Angew.: WO_3	0.1527	Tl_2CrO_4	0.2494	Gef.: Tl_2CrO_4	0.2498
	0.3440		0.0499		0.0506
	0.0430		0.4990		0.4992
	0.3666		0.0499		0.0504

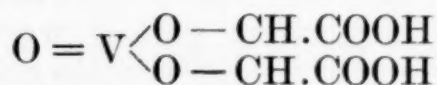
Thallium von Vanadin.

Auch beim Zusammenbringen einer Alkalimetavanadat-Lösung mit Tl(I) -Ion entsteht ein Niederschlag, der aber in Ammoniak unlöslich ist. Deshalb läßt sich das Thallium vom Vanadin nicht in so einfacher Weise trennen, als dies beim Molybdän und Wolfram der Fall ist.

Nach verschiedenen Vorversuchen kamen wir auf den Gedanken, V_2O_5 zur V-(IV)-Stufe zu reduzieren und diese gleichzeitig in einen geeigneten Komplex überzuführen. Die zuerst hierzu benutzte Oxalsäure lieferte wohl eine derartige Komplexverbindung, doch war diese gegen Ammoniak nicht beständig, und ähnliches gilt auch von der Sulfosalizylsäure in dieser Beziehung. Dagegen gelang es durch Heranziehung der Weinsäure, diese Schwierigkeit zu überwinden.

* Behrens-Kley, Mikrochemische Analyse 4. Aufl., I. Teil, S. 149.

Ein derartiger Komplex wurde bereits von G. A. Barbieri⁹ beschrieben, er hat nach ihm die Zusammensetzung



und ist gegen Ammoniak vollkommen beständig.

Die ersten Bestimmungen des Thalliums als Tl_2CrO_4 fielen aber durchwegs zu niedrig aus. Um die Ursache dieser Erscheinung zu finden, wurden die Fällungsbedingungen weitgehend abgeändert. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, sei hervorgehoben, daß höhere Weinsäurekonzentrationen und Hitze eine Erniedrigung der Thalliumwerte bewirkten, wobei gleichzeitig das Fällungsmittel K_2CrO_4 größtenteils reduziert wurde. In dieser Hinsicht besonders überzeugend war ein Versuch, wo wenig Thallium und viel Vanadin anwesend waren: Hier fiel in der Hitze überhaupt kein Tl_2CrO_4 aus, weil eben vollständige Reduktion des Cr(VI)- zu Cr(III)ion eingetreten war. Diese Beobachtung fand eine Bestätigung durch Ausführung direkter Löslichkeitsversuche von präparativ hergestelltem Tl_2CrO_4 in Weinsäurelösungen verschiedener Konzentrationen in der Wärme, wobei stets ein grüner, löslicher Komplex erhalten wurde. Unter Berücksichtigung dieser Erfahrungen kommt man dann zu folgender Arbeitsvorschrift, die brauchbare Thalliumwerte ergibt:

Der beim Vermischen einer Alkalimetavanadatlösung mit einer Tl(I)lösung entstandene Niederschlag wird in einer konzentrierten Weinsäurelösung bei höchstens 40° gelöst (die Weinsäure wird nur im notwendigen Überschuß angewandt) und man fügt zur entstandenen roten Lösung so viel Ammoniak, daß die Flüssigkeit deutlich danach riecht, wobei die Färbung in Farblos bis Blau (je nach der Vanadinmenge) umschlägt. In dieser Lösung wird nun das Thallium bei Zimmertemperatur mit K_2CrO_4 in der üblichen Weise gefällt.

Angew.: V_2O_5	0·0205	Tl_2CrO_4	0·2087	Gef.: Tl_2CrO_4	0·2084
	0·2450		0·2087		0·2078
	0·1225		0·2087		0·2093
	0·2450		0·0521		0·0511
	0·1020		0·1043		0·1038

Zusammenfassung.

Mit dieser Abhandlung ist die Gewichtsanalyse des Thalliums zu einem gewissen Abschluß gebracht worden; es wurde gezeigt, daß man mit der von uns empfohlenen Bestimmungs- und Wägungsform Thallium(I)chromat eine größere Anzahl von Trennungen des Thalliums von seinen Begleitelementen ausführen könne. So kann man andere Metalle mit Sulfosalizylsäure

⁹ G. A. Barbieri, Atti R. Accad. Roma (5) 23, II, 1914, S. 47.

in Komplexe überführen und das Thallium mit Chromation bestimmen; hieher gehören Blei und Mangan, die als Phosphate gefällt werden, Aluminium, Eisen und Chrom bilden Komplexe, in deren Gegenwart $Tl(I)$ chromat gefällt werden kann. Die das Thallium in der Natur fast immer begleitenden Metalle Zink und Kadmium, dann Molybdän und Wolfram werden in ammoniakalischer Lösung gehalten und dabei wird Thalliumchromat gefällt; ähnliches gilt vom Nickel und Kobalt und auch vom Selen. Andere Komplexionen dienen zur Trennung von Silber, Quecksilber und Kupfer.

Zur Trennung der Sesquioxyde und der vierwertigen Metalle bedient man sich mit Vorteil der Hydrolyse mit Ammoniumnitrit und Methylalkohol, wobei Eisen, Aluminium, Chrom, Titan, Zirkonium und Thorium vorher ausfallen und Thallium in Filtrat als Thallium(I)chromat bestimmt wird. Vanadin wird in vierwertiger Form durch Weinsäure und Ammoniak in Lösung gehalten und darin Thalliumchromat abgeschieden.

Die Bestimmung und Trennung seltener Metalle von anderen Metallen

(XVII. Mitteilung)

Die Fällung des Wolframs mit Tannin und Antipyrin,
seine Trennung von den drei- und zweiwertigen
Metallen, vom Zinn und von der Kieselsäure

Von

Ludwig Moser und Wilhelm Blaustein

Aus dem Institut für analytische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Die große Bedeutung, die das Wolfram in der Stahl- und Glühlampenindustrie besitzt, hat schon einmal den einen von uns veranlaßt, sich mit der Analyse dieses Metalles zu befassen¹; damals handelte es sich um die Frage des Aufschlusses des so außerordentlich widerstandsfähigen duktilen Wolframdrahtes durch einen Tetrachlorkohlenstoffluftstrom, was durch Anwendung eines Kunstgriffes glatt gelang, der darin bestand, daß man zuerst die Drahtschnitzel durch Sauerstoff in WO_3 und dieses durch darauffolgende Reduktion im Wasserstoffstrom in Wolframpulver überführte, das dann der Destillation in der oben bezeichneten Weise unterworfen wurde. Die damalige Abhandlung war unmittelbar durch die Bedürfnisse der Glühlampenindustrie veranlaßt worden, indem die Aufgabe gestellt worden war, die Bestimmung einer sehr kleinen Menge von ThO_2 in diesem Drahte auszuarbeiten, was nur auf dem bezeichneten Wege möglich war.

Schon damals zeigten sich gewisse Schwierigkeiten bei der Einzelbestimmung von Wolfram, besonders aber bei seiner Trennung vom Eisen und einigen anderen Metallen, und es bestand daher schon länger die Absicht, die Analyse dieses Metalles gründlich zu durchforschen. Spruchreif aber wurde dieser Gedanke erst dann, als die Tanninmethode, nach der bei passender Versuchsanordnung bestimmte Metallhydroxyd-Adsorptionsverbindungen erhalten werden können², auch für die quantitative Bestimmung des Wolframs erweitert werden konnte.

¹ L. Moser und K. Schmidt, Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 313, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 135, 1926, S. 313.

² Moser und M. Nießner, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 113, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1927, S. 113. Moser und J. Singer, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 673, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1927, S. 673.

1. Übersicht über die gravimetrische Bestimmung des Wolframs.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Wolframs kann mit anorganischen und organischen Fällungsmitteln vorgenommen werden. Zu den Methoden mit anorganischen Fällungsmitteln gehört die älteste Wolframbestimmung nach Scheele, wobei die gelbe WO_3 durch wiederholtes Eindampfen von Alkaliwolframat mit einer Mineralsäure erhalten wird. Später empfahl Berzelius³ die neutrale Wolframatlösung mit Quecksilber(I)nitrats und Ammoniak zu versetzen, wobei das schwerlösliche Quecksilber(I)wolframat erhalten wird. Gibbs⁴ änderte die Methode dahin ab, daß er dem gefällten Niederschlag nicht Ammoniak, sondern gelbes HgO zusetzte. Jannasch und Bettges⁵ wenden Hydrazinchlorhydrat und starke HCl an.

Zu den organischen Fällungsmitteln gehört vor allem das Benzidinchlorhydrat, das von v. Knorre⁶ hierfür erstmalig vorgeschlagen wurde. Die Fällung der neutralen Wolframatlösung wird in der Siedehitze vorgenommen, der Niederschlag aber erst nach dem Erkalten der Flüssigkeit filtriert. Man kann die Fällung auch in der Kälte vornehmen, dann aber nur unter Zusatz von etwas Alkalisulfat oder von etwas verdünnter H_2SO_4 . Der noch feuchte Niederschlag wird durch Glühen im elektrischen Ofen in WO_3 übergeführt. Nach eigenen Erfahrungen⁷ wird die Fällung am besten in der Siedehitze unter Zusatz von 3–5 cm³ $n/2\text{-H}_2\text{SO}_4$ vorgenommen. J. Lefort⁸ scheidet WO_3 aus essigsaurer Lösung mit Chininazetat ab, ähnlich geht Beliaeff⁹ vor. Andere organische Fällungsmittel, die keine große Verbreitung gefunden haben, sind α -Naphthylamin bei Zimmertemperatur¹⁰, dann aromatische Amine, wie Cumidin oder Tetramethyl-*p*-Diaminodiphenylmethan¹¹. Gutbier und Weise¹² fällen in essigsaurer Lösung mit Nitronazetat und erhalten durch Glühen WO_3 . Mellet¹³ wendet Chinolin an. Das Cinchonin¹⁴ wurde von Cremer zur Fällung des Wolframs empfohlen. Low¹⁵ hat bei einer Überprüfung der Wolframfällungsmittel festgestellt, daß salzsaures Cinchonin Wolfram aus sauren Lösungen mit derselben Genauigkeit wie Benzidinchlorhydrat niederschlägt, was im Wesen auch von Fiorentino¹⁶ bestätigt wird.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß man im allgemeinen trachtet, die Fällung der Wolframsäure in saurer Lösung durchzuführen, weil dann die Begleitelemente, besonders die drei- und mehrere vierwertigen Metalle leichter entfernbar sind. Nachteilig bei manchen organischen Stoffen ist ihre Nei-

³ Berzelius, *Jahrber. Chem.* 21, 1842, S. 143; Ibbotson und Brearley, *Chem. News.* 80, 1898, S. 293.

⁴ Gibbs, *Z. anal. Chem.* 21, 1882, S. 565.

⁵ Jannasch und Bettges, *Ber. D. ch. G.* 37, 1904, S. 2219.

⁶ v. Knorre, *Ber. D. ch. G.* 38, 1905, S. 783, 789, 2512.

⁷ Moser und Schmidt, a. a. O.

⁸ J. Lefort, *Compt. rend.* 92, 1881, S. 1461.

⁹ Beliaeff, *Analyst* 47, 1922, S. 22.

¹⁰ Tschilikin, *Ber. D. ch. G.* 42, 1909, S. 1302.

¹¹ Kafka, *Z. anal. Chem.* 52, 1913, S. 601.

¹² Gutbier und Weise, *Z. anal. Chem.* 53, 1914, S. 426.

¹³ Mellet, *Helv. Chim. Acta* 6, 1923, S. 656.

¹⁴ Cremer, *Eng. Mining Journ.* 59, 1895, S. 345.

¹⁵ Low, *Eng. Mining Journ.* 106, 1918, S. 27.

¹⁶ Fiorentino, *Giorn. Chim. ind. appl.* 3, 1925, S. 56.

gung, bei Gegenwart von oxydierenden Stoffen Harze zu bilden, auch ist die Blaufärbung (Farbstoffbildung) von Benzidinchlorhydrat bei Gegenwart von Fe(III)ion ein Nachteil dieser Methode.

2. Die Fällung des Wolframs mit Tannin und Antipyrin.

Bereits im Jahre 1926 haben Schoeller und Jahn auf die Fällbarkeit der WO_3 durch Tannin hingewiesen, wobei sie die Feststellung machten, daß die Fällung keine quantitative ist. Ähnliche Erfahrungen wurden unabhängig von den genannten Verfassern im hiesigen Institut gemacht, wo etwa um dieselbe Zeit die Fällbarkeit von drei- und vierwertigen Metallen durch Bildung der Metallhydroxyd-Tanninadsorptionsverbindungen untersucht und erstmalig bei der Trennung der Berylliums vom Aluminium verwertet wurde¹⁷. Bei der Übertragung der Versuche auf die Wolframsäure ergab sich, daß die Fällung derselben nur in den seltensten Fällen eine quantitative war. Es wurde festgestellt, daß die Gerbsäure mit der Wolframsäure wohl in saurer Lösung eine Komplexbildung eingeht, daß aber jener Teil des Wolframs, der in Lösung geblieben ist, durch keine das Wolfram kennzeichnende Reaktion herauszuholen ist. Schoeller und Jahn gelang es jedoch, diesen Rest durch Cinchoninchlorhydrat, was vor ihnen bereits Cremer getan hat, zu fällen. Dieses Reagens, das für sich allein auch WO_3 niederschlägt, macht eigentlich die Anwendung von Tannin unnötig. Unsere Absicht war nun die, die unvollkommene Fällung des Wolframs in der Weise zu beheben, daß wir eine solche Verbindung zusetzten, die für sich Tannin und vielleicht auch die in Lösung gebliebene Tannin-Wolframsäure abscheiden könne.

Als solche Mittel sind im Schrifttum angeführt: Strychnin¹⁸, Chinin¹⁹ und das Antipyrin²⁰. Von ihnen wurde das am leichtesten zugängliche und billigste Mittel, das Antipyrin, wir wir zeigen werden, mit Erfolg angewendet.

Wir gingen von reinstem Ammoniumparawolframat aus, von dem eine Lösung hergestellt wurde, deren Titer mit Quecksilber(I)nitrat und mit Benzidinchlorhydrat ermittelt wurde; in 25 cm³ dieser Lösung waren 0.1433 g WO_3 enthalten.

Arbeitsvorschrift.

Die bis zu 0.15 g WO_3 enthaltende, schwach ammoniakalische Wolframatlösung wird auf 150–250 cm³ verdünnt, auf je 100 cm³ 2–3 cm³ konzentrierte H_2SO_4 , 5–8 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zugesetzt und zum Sieden erhitzt. In die siedende Flüssigkeit wird die 3–4fache Menge 10%iger Tanninlösung (der Tanningehalt bezogen auf

¹⁷ Moser und Nießner, a. a. O.

¹⁸ Trotman und Hackford, Journ. Chem. Soc. Ind. 24, 1906, S. 1096.

¹⁹ Tatlock und Thomson, Analyst 25, 1910, S. 103.

²⁰ Cronzel, A. ch. anal. appl. 7, 1902, S. 373; Corminboeuf, A. ch. anal. appl. 7, 1902, S. 452.

WO₃) gegossen und die Flüssigkeit 5—10 Minuten im schwachen Sieden erhalten. Es fällt ein flockiger, dunkelbrauner Niederschlag aus, der sich beim Stehenlassen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade bald absetzt. Man kühlt auf Zimmertemperatur²¹ ab und setzt unter fortwährendem Rühren eine 10%ige Antipyrinlösung zu, wodurch ein weißer Tannin-Antipyrinniederschlag ausfällt, der sich durch das Umrühren mit dem Wolframniederschlag innig mengt. Wenn nicht mehr als 0.2 g WO₃ vorhanden sind, so genügen 1—1.5 g Antipyrin. Der Niederschlag wird durch ein Weißbandfilter filtriert, mit einer Waschflüssigkeit kalt gewaschen, die in 1000 cm³ 5 cm³ konzentrierte H₂SO₄, 50 g Ammonsulfat und 2 g Antipyrin enthält und nach dem Trocknen im Porzellantiegel durch Glühen in WO₃ übergeführt.

Angew.: WO₃ 0.1433
 0.1433
 0.0287
 0.0574
 0.1148

Gef.: WO₃ 0.1437
 0.1437
 0.0290
 0.0575
 0.1152

Das Filtrat muß immer farblos sein; sollte es eine Gelbfärbung zeigen, dann wurde zu wenig Antipyrin zugesetzt. Zuweilen zeigt sich im Filtrat eine Trübung in Form eines Trennungsringes zwischen Filtrat und Waschwasser. Diese Trübung hat keine Bedeutung, sie entsteht durch geringe Mengen der Tannin-Antipyrinverbindung, die oft erst nach Tagen ausfallen.

Sollte der geglühte Niederschlag nicht rein gelb erscheinen, so fügt man einige Tropfen starkes Ammoniak und etwas Ammonnitrat zu und raucht vorsichtig ab.

Zur Abscheidung des Niederschlages sind nur Ammoniumsalze notwendig, was als Vorteil gegenüber der Cinchoninmethode gebucht werden kann, bei der Natriumchlorid, also fixes Alkali, anwesend sein muß, das nicht leicht vollkommen auswaschbar ist.

Im folgenden wird gezeigt, daß man diese Methode mit Vorteil zur Trennung des Wolframs von den Sesquioxyden und Monoxyden verwenden kann.

3. Trennungen.

Wolfram von Eisen.

Im Schrifttum finden sich viele Vorschläge, um diese wichtige, aber schwierige Trennung durchzuführen; die meisten beruhen im Wesen darauf, daß man die Wolframsäure durch Eindampfen der Alkaliwolframatlösung mit einer Mineralsäure abscheidet und glüht. Um sie dann vom adsorbierten Fe(III) zu befreien, wird mit Soda aufgeschlossen, die Schmelze in H₂O aufgenommen, vom basischen Fe(III)karbonat filtriert und nun erst

²¹ Der Zusatz des Antipyrins in der Kälte ist von Wichtigkeit, da Tannin durch Antipyrin nur so in dem für die Wolframsbestimmung nötigen Ausmaße gefällt wird. In der Wärme wird ein beträchtlicher Anteil des Tannins nicht niedergeschlagen und es ist dann das Filtrat stets wolframhaltig.

die Fällung des Wolframs mit Benzidin oder HgNO_3 vorgenommen. Man sieht, daß diese Arbeitsweise sehr umständlich ist.

Einen anderen Weg schlagen Jannasch und seine Schüler²² und Moser und Schmidt²³ ein. Während der erstere im Tetrachlorkohlenstoff-Kohlendioxidstrom die Verflüchtigung des Wolframs vornimmt, arbeiten die letzteren im wirksameren Tetrachlorkohlenstoffluftstrom und es gelingt ihnen, bis zu 5% vorhandenes Eisen durch Abrauchen des WO_3 -Niederschlag mit einem Gemisch von NH_4Br und NH_4Cl (1:1) bei ungefähr 300° zu entfernen. Man sieht, daß auch diese Methode nur in gewissen Grenzen brauchbar ist. Weit einfacher und unter allen Bedingungen zum Ziele führend, ist die nachstehend beschriebene Methode.

Arbeitsvorschrift:

Das Gemisch der Lösungen aus Ammoniumwolframat und Eisen(III)chlorid wird auf $200\text{--}300\text{ cm}^3$ verdünnt und für 100 cm^3 Lösung je $4\text{--}5\text{ cm}^3$ konzentrierte H_2SO_4 und 10 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zugesetzt. Die siedende Lösung wird mit einer 10%igen Tanninlösung (3–4mal so viel Tannin, als WO_3 vorhanden ist) versetzt. Nach kurzem Aufkochen wird der Niederschlag auf dem Wasserbade absitzen gelassen und in die kalte Lösung 10%ige Antipyrinlösung eingetragen, 5–10 Minuten dauernd gerührt, wodurch das Festsetzen des Niederschlages an den Gefäßwänden verhindert wird. Da der Niederschlag das erstemal nicht ganz frei von Eisen ausfällt, wird er nach dem Filtrieren in heißem Ammoniak gelöst, die erhaltene braunschwarze Lösung mit verdünnter H_2SO_4 im Überschuß versetzt, wobei sofort die Wolframsäure-Tanninverbindung ausflockt. Nach dem Erhitzen zum Sieden werden noch etwas $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und einige Kubikzentimeter Tanninlösung zugesetzt und die Fällung des Wolframs mit Antipyrin und alles Weitere so gemacht, wie es bei der Wolframbestimmung ausführlich dargestellt wurde.

Das in den vereinigten Filtraten befindliche Eisen wird nach den Angaben von Moser und Singer mit Tannin gefällt.

Ist mehr als 0.1 g Fe vorhanden, so bestimmt man es besser in einem Bruchteil des Filtrates, weil man anderenfalls eine zu große Niederschlagsmenge erhält.

Nach dem Neutralisieren mit Ammoniak und Zusatz einiger Tropfen von H_2O_2 wird schwach essigsauer gemacht, dann werden etwa 30 g Ammoniumazetat zugefügt und es wird das Fe(III) ion aus der siedenden Lösung mit Tannin abgeschieden. Der Niederschlag wird mit ammoniumnitrathaltigem Wasser bis zum Ver-

²² Jannasch, J. prakt. Chem. (2) 78, 1908, S. 21; 80, 1909, S. 127; 88, 1913, S. 129; 97, 1918, S. 93, 154.

²³ Moser und Schmidt, Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 313; bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 135, 1926, S. 313.

schwinden der SO_4^{--} -Reaktion gewaschen und durch Glühen in Fe_2O_3 übergeführt, das man meist einmal mit NHO_3 abraucht und abermals glüht.

Wie die untenstehenden Analysenzahlen zeigen, erhält man nach dieser einfachen Methode unter allen Gehaltsverhältnissen von WO_3 und Fe(III) sehr gute Werte.

Angew.: WO_3	0·0287	Fe_2O_3	0·1176	Gef.: WO_3	0·0290	Fe_2O_3	0·1170
	0·0574		0·0294		0·0570		0·0292
	0·1148		0·0441		0·1144		0·0438
	0·2866		0·0147		0·2861		0·0142
	0·0057	10 g FeCl_3			0·0055		—

Wolfram von Aluminium.

Unseres Wissens nach sind im Schrifttum keine besonderen Methoden zur Trennung dieser beiden Metalle enthalten, denn es wird das Aluminium ähnlich wie das Eisen neben Wolfram bestimmt.

Wir stellten fest, daß man Aluminium genau so wie das Eisen nach der Gerbsäure-Antipyrinmethode scheiden könne, nur daß sich hier die Doppelfällung erübrigt, da nach unseren Erfahrungen der Wolframniederschlag schon nach der ersten Fällung praktisch frei von Aluminium ist. Sind jedoch größere Mengen fixer Alkali-Ionen vorhanden, so werden diese vom Aluminiumniederschlag im erheblichen Maße adsorbiert und es würden die Ergebnisse zu hoch ausfallen. Nur dann löst man den Niederschlag in verdünnter H_2SO_4 und wiederholt die Fällung.

Angew.: WO_3	0·0268	Al_2O_3	0·2190	Gef.: WO_3	0·0264	Al_2O_3	0·2198
	0·1433		0·0175		0·1432		0·0179
	0·0286		0·0175		0·0288		0·0181
	0·0286		0·0087		0·0286		0·0090

Wolfram von Chrom.

Die im Schrifttum vorhandenen Angaben über die Trennung von Wolfram und Chrom beziehen sich zumeist auf die Analyse von Wolframstahl²⁴⁾.

So fällt Hinrichsen Wolframat- und Chromation mit HgNO_3 und wägt die Summe von $\text{WO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$. Das Cr(VI) bestimmt er in einer anderen Probe jodometrisch, wobei die WO_3 nicht stören soll. Sehr eingehend hat sich v. Knorre mit der Analyse der beiden Metalle befaßt, und er kommt zum Schlusse, daß sich das Wolframat bei Gegenwart von Cr(III) ion zufolge Bildung von komplexen Chrom(III)wolframsäuren nicht mit Ben-

²⁴⁾ Bergley und Brearley, Chem. News 82, 1900, S. 270; Hinrichsen, Stahl und Eisen 27, 1907, S. 1418, 2110; Svensson, Stahl und Eisen 28, 1908, S. 853, 1016; v. Knorre, Z. anal. Chem. 47, 1908, S. 337; Zinnberg, Z. anal. Chem. 52, 1913, S. 529; Fettweis, Stahl und Eisen 45, 1925, S. 1109; Rose-Finkener, Handbuch d. analyt. Chemie 2, S. 273.

zidin bestimmen lasse. Ganz ungenau ist die von Rose angegebene Methode, nach der man $\text{Cr}(\text{OH})_3$ durch Ammoniak bei Gegenwart von WO_4 ausfällt.

Unsere Versuche haben nun dargetan, daß man aus Gemischen von Wolframat und Chrom(III)salzen die Wolframsäure bei zweimaliger Fällung glatt mit Tannin- und Antipyrin im reinen Zustande erhalten könne. Dabei entsteht wohl beim Mischen der ammoniakalischen Ammoniumparawolframat mit der Chrom(III)sulfatlösung ein Niederschlag, dieser verschwindet aber fast vollkommen beim Verdünnen der Lösung auf 200–300 cm^3 und man erhält schließlich die gewünschte Wolframsäure-Tanninadsorptionsverbindung.

Die Arbeitsweise ist dieselbe wie beim Eisen; der nach der zweiten Fällung erhaltene Wolframniederschlag ist frei von adsorbiertem Chrom.

Die Bestimmung des Chroms in den vereinigten Filtraten wird nach Neutralisation mit Ammoniak mit Tannin nach Moser und Singer vorgenommen.

Bei den folgenden Versuchen wurde eine Wolframatlösung angewandt, die in 10 cm^3 einen Gehalt von 0.0611 g WO_3 hatte.

Angew.: WO_3	0.0305	Cr_2O_3	0.1044	Gef.: WO_3	0.0302	Cr_2O_3	0.1050
	0.0305		0.0209		0.0302		0.0214
	0.1528		0.1044		0.1526		0.1049
	0.0153		0.1044		0.0151		0.1048

Wolfram von Mangan.

Auch hier sind es nur wenige Arbeiten, die sich mit dieser Trennung befassen. So finden Taggarth und Smith²⁵, daß die Fällung des Mangans mit gelbem Ammoniumsulfid bei Gegenwart von Ammoniumchlorid in Anwesenheit von Wolfram nicht quantitativ ist. Desgleichen werden unrichtige Werte erhalten, wenn man das Mangan als Mangankarbonat abscheidet. Mac Kenna²⁶ scheidet im Zuge einer Wolframstahlanalyse das Mangan mit dem Eisen ab, von dem er es nach der basischen Azetatmethode trennt.

In unserem Falle gelingt es, das Wolfram durch einmalige Abscheidung von Mangan zu trennen, wobei in der oben beschriebenen Weise vorgegangen wird.

Das im Filtrate befindliche Mangan wird am besten unter Zusatz von etwas Quecksilber(II)chlorid nach Murmann²⁷ mit Schwefelammonium abgeschieden.

Hiezu wird das ein Volumen von 500–800 cm^3 einnehmende Filtrat mit Ammoniak fast neutral gemacht, mit einem Überschuß von frisch gestelltem $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ versetzt und unter Rühren 3 cm^3 einer kalt gesättigten HgCl_2 -Lösung zugefügt. Es wird

²⁵ Taggarth und Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. 18, 1893, S. 1053.

²⁶ Mac Kenna, Chem. News 82, 1900, S. 67.

²⁷ E. Murmann, Monatsh. Chem. 19, 1893, S. 405, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 107, 1893, S. 405.

durch ein Weißbandfilter filtriert, der Niederschlag mit ammoniumsulfidhaltigem H_2O gewaschen, vorgetrocknet und schließlich vor dem Gebläse zu Mn_3O_4 stark geglüht, wobei alle organische Substanz verbrannt sein muß. Der Tiegelinhalt wird nun mit 2 Gewichtsteilen NH_4Cl und 1 Gewichtsteil $(NH_4)_2SO_4$ im Tiegelluftbad zweimal abgeraucht, so daß eine langsame Verflüchtigung der Ammonsalze eintritt²⁸. Nach dem Abrauchen wird bis auf schwache Rotglut erhitzt und das $MnSO_4$ im verschlossenen Wägegglas zur Wägung gebracht (Gewichtskonstanz!).

Angew.:	WO_3	0·1222	$MnSO_4$	0·0658	Gef.:	WO_3	0·1227	$MnSO_4$	0·0662
		0·0153		0·3288			0·0154		0·3297
		0·0611		0·2630			0·0611		0·2637
		0·1528		0·0329			0·1534		0·0332

Wolfram von Zink.

Angaben im Schrifttum über diese Trennung wurden nicht gefunden.

Das Wolfram wird in bekannter Weise mit Tannin und Antipyrin gefällt. Es genügt immer einmalige Fällung, der Wolframniederschlag ist frei von Zink. Das im Filtrate befindliche Zink wird mit H_2S in der üblichen Weise abgeschieden, das ZnS wird getrocknet und stark geglüht, um so alle organische Substanz zu entfernen; schließlich wird es durch Erhitzen auf schwache Rotglut im H_2S -Strom in ZnS übergeführt²⁹.

Angew.:	WO_3	0·0611	ZnS	0·0337	Gef.:	WO_3	0·0614	ZnS	0·0340
		0·0305		0·1685			0·0303		0·1681
		0·1528		0·0168			0·1532		0·0170
		0·0153		0·0337			0·0155		0·0338

Wolfram von Nickel.

Nickel kann ebenfalls ohne jede Schwierigkeit vom Wolfram durch Abscheidung des Wolframs wie oben getrennt werden.

Im Filtrat wird das Nickel nach einer Angabe von R. Fresenius³⁰ in folgender Weise bestimmt. Man setzt zuerst zur Flüssigkeit so viel Ammoniak, daß sie nur mehr schwach sauer ist. Hierauf übersättigt man mit Ammoniumkarbonat und leitet H_2S ein. Nach mehrstündigem Stehen der Fällungsflüssigkeit hat sich das NiS abgesetzt und wird durch ein dichtes Filter filtriert. Auswaschen ist unnötig, da Filter und Niederschlag zu dem im Becherglas verbliebenen Rest von NiS gebracht werden. Man erhitzt so lange mit Königswasser, bis sich der gebildete Schwefel rein gelb abscheidet, dann kann man auch annehmen, daß die beim Niederschlag verbliebenen Reste der organischen Substanz oxydiert wurden. Filterschleim und Schwefel werden durch ein Papierfilter filtriert und mit heißem H_2O sorgfältig ge-

²⁸ Moser und Maxymowicz, Ber. D. ch. G. 60, 1927, S. 646.

²⁹ Moser und Schattner, Chem. Ztg. 45, 1921, S. 758.

³⁰ Fresenius, Anleitung zur quantitativen chem. Analyse 4, 1875, S. 265.

waschen. Das klare Filtrat wird schwach ammoniakalisch gemacht, mit Essigsäure angesäuert und das Nickel mit 1%iger alkoholischer Dimethylglyoximlösung gefällt.

Angew.: WO_3	0·1528	Ni	0·0116	Gef.: WO_3	0·1532	Ni	0·0115
	0·0611		0·0580		0·0615		0·0574
	0·0611		0·0232		0·0609		0·0235
	0·1528		0·0116		0·1530		0·0113

Wolfram von Kobalt.

Die Fällung des Wolframs wird wie oben vorgenommen.

Das im Filtrat befindliche Kobalt wird als CoS nach Fresenius (siehe Ni) gefällt. Der Niederschlag von CoS wird filtriert und mit schwefelwasserstoffhaltigem H_2O ausgewaschen, mit dem Filter in einem geräumigen Porzellantiegel geglüht, wobei ein Gemisch von Kobaltoxyden entsteht. Durch vorsichtige Behandlung mit Königswasser werden die Oxyde gelöst, die Lösung wird in ein kleines Becherglas gespült und mit H_2SO_4 bis zum Aufsteigen von SO_3 -Dämpfen erhitzt. Die so erhaltene CoSO_4 -Lösung wird verdünnt, ammoniakalisch gemacht, etwas $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zugesetzt und das Kobalt durch Elektrolyse bestimmt.

Angew.: WO_3	0·1528	Co	0·0192	Gef.: WO_3	0·1533	Co	0·0190
	0·0153		0·0192		0·0154		0·0194
	0·0153		0·0960		0·0155		0·0965
	0·0611		0·0384		0·0613		0·0387

Wolfram von Zinn.

Die Bestimmung des Wolframs neben Zinn ist von großer Bedeutung, da viele Wolframminerale zinnhaltig sind, und da die Trennung der beiden Metalle mit gewissen Schwierigkeiten verbunden ist, so hat man sich schon seit längerer Zeit mit dieser Frage befaßt.

Unseres Wissens hat zuerst Dexter³¹ eine derartige Trennung vorgeschlagen; sie beruht darauf, daß man die beiden Oxyde im Wasserstoffstrom glüht, wobei SnO_2 zu Metall und WO_3 zu WO_2 reduziert werden soll. Durch Behandeln mit HCl löst er dann das Zinn aus dem Gemisch. Der Erfolg dieser Methode wird von Rammelsberg³² bestritten, der unter ähnlichen Versuchsbedingungen auch Wolframmetall erhält. Talbott³³ schmilzt die Oxyde mit KCN , wobei Sn erhalten wird. Nimmt man die Schmelze in H_2O auf, so geht das gebildete K_2WO_4 in Lösung und das davon abfiltrierte Zinn wird als SnO_2 bestimmt. Die WO_3 wird entweder aus der Differenz berechnet oder nach Zersetzung des KCN mit HgNO_3 gefällt. Donath und Müllner³⁴ reduzierten mit reinem Zinnstaub,

³¹ Dexter, Pogg. 92, 1929, S. 355.

³² Rammelsberg, Z. anal. Chem. 3, 1864, S. 141.

³³ Talbott, Am. J. of sci. (Sill) 50, 1870, S. 246.

³⁴ Donath und Müllner, Monatsh. Chem. 8, 1837, S. 647; bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien 96, 1887, S. 647.

wobei aus SnO_2 Metall und aus WO_3 das blaue Wolframoxyd gebildet wird. Sie lösen dann das Zinn in HCl , oxydieren wieder zu WO_3 und bestimmen dieses, während Zinn nur aus der Differenz ermittelt werden kann. Angenot³⁵ ändert eine von Bornträger³⁶ angegebene Methode dahin ab, daß er das Erz in Na_2O_2 aufschließt, die Schmelze in H_2O aufnimmt und aliquote Teile zur Zinn- und Wolframbestimmung verwendet. WO_3 wird erhalten, wenn er den durch Eindampfen mit HCl und mit HNO_3 verbliebenen Rückstand mit Ammoniak behandelt, wobei SnO_2 zurückbleibt. Zinn wird aus der angesäuerten Lösung der Schmelze derart bestimmt, daß durch Zink das blaue Wolframoxyd gefällt und in der filtrierten Lösung durch H_2S SnS erhalten wird. Treadwell³⁷ trennt Zinn und Wolfram aus Na_2S -Lösung durch Elektrolyse, wobei er wohl einen wolframfreien, aber sulfidhaltigen Zinn-Niederschlag erhält. Arnold³⁸ wendet eine alkalische Tartratlösung an, wobei sich der Komplex $\text{Na}_2\text{WO}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ bildet. Aus der angesäuerten Lösung wird durch H_2S das Zinn niedergeschlagen, während die WO_3 durch Eindampfen mit HCl niedergeschlagen wird. Nach Dittler und v. Grafenried³⁹ wird die mit Na_2O_2 erhaltene Schmelze in H_2O aufgenommen, ein Bruchteil derselben mit konzentrierter Na_2HPO_4 -Lösung versetzt und angesäuert, wodurch sich die wasserlösliche Phosphorwolframsäure bildet, was bereits v. Knorre⁴⁰ bekannt war, der diese Eigenschaft der Wolframsäure zur Trennung vom Chrom heranzog. Aus der verdünnten Lösung wird dann durch H_2S das Zinn gefällt. Travers⁴¹ schließt mit wasserfreiem Natriumsulfit auf, säuert die Lösung der Schmelze an, wodurch unreines SnS erhalten wird, das man in gelbem $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ löst, neuerlich ausfällt und als SnS_2 bestimmt. Wolframsäure wird in einer anderen Probe durch Eindampfen mit einer Mineralsäure ermittelt. Powell⁴², der sich neuerdings mit der Methode von Angenot befaßt, befindet sie langwierig und ungenau. Er empfiehlt die Fällung des Zinns aus weinsaurer Lösung durch H_2S oder durch Kochen der alkalischen Lösung mit Ammoniumnitrat. Nach Jacobson⁴³ kann man aus dem nicht geglühten Gemisch von WO_3 und SnO_2 ersteres mit heißem Ammoniak herauslösen und dann im Filtrat das Zinn mit H_2S fällen. Jilek und Lukas⁴⁴ empfehlen die Methode von Treadwell und schlagen nur geringfügige Änderungen vor.

Schon die vielfachen Versuche zur Lösung dieses Problems lassen erkennen, daß diese Trennung mit gewissen Schwierigkeiten verbunden sein wird. Man muß sich vergegenwärtigen, daß die beiden Metalle einerseits lösliche Sulfosalze bilden, und daß andererseits kolloidale Zinnsäure mit kolloidaler Wolframsäure unter Bildung einer Heteropolysäure zusammentritt. Daß die letztere Erfahrung richtig ist, ergibt sich auch aus eigenen Beobachtungen. Versetzt man z. B. eine Lösung beider Säuren mit Tannin und Antipyrin, so kann man durch Glühen des Niederschlages nicht

³⁵ Angenot, Z. ang. Chem. 19, 1906, S. 140.

³⁶ Bornträger, Z. anal. Chem. 39, 1900, S. 362.

³⁷ Treadwell, Z. Elektrochem. 19, 1913, S. 219, 381.

³⁸ Arnold, Z. anorg. Chem. 88, 1914, S. 74.

³⁹ Dittler und v. Grafenried, Chem. Ztg. 40, 1916, S. 681.

⁴⁰ v. Knorre, Z. anal. Chem. 47, 1908, S. 337.

⁴¹ Travers, Compt. rend. 165, 1917, S. 408.

⁴² Powell, Journ. Indian Chem. Soc. 37, 1918, S. 285.

⁴³ Jacobson, Chemist. Analyst 42, 1914, S. 16.

⁴⁴ Jilek und Lukas, Chemické Listy 18, 1924, S. 205.

die Summe von $\text{WO}_3 + \text{SnO}_2$ erhalten, obwohl jede für sich durch die beiden Reagentien vollkommen fällt. Deshalb ist dieser Weg nicht gangbar.

Anhaltspunkte für eine Trennung ergaben sich jedoch durch Heranziehung der Methode von Arnold oder von Powell. Durch die Anwendung von Weinsäure als Komplexbildner, auf der ja die Methoden der beiden genannten Verfasser beruhen, zeigt sich, daß eine komplexe Wolfram-Weinsäurelösung durch Tannin und Antipyrin nicht fällbar ist. Wird aber die Weinsäure später mit H_2O_2 unter Zusatz von Eisen(III)chlorid zerstört, so kann man das Wolfram dann wie oben fällen und als WO_3 bestimmen. Diese Überlegungen führten nun zu folgender einfachen und genauen

Arbeitsvorschrift:

Die Lösung von Natriumwolframat und Zinn(IV)chlorid wird nach Arnold auf 1 Mol Wolframsäure mit 1 Mol Weinsäure versetzt, auf etwa 500 cm^3 verdünnt und in die kalte, schwach saure Flüssigkeit (etwa $n/1$ salzsauer) durch 45 Minuten H_2S eingeleitet, wobei SnS_2 ausfällt. Wichtig ist, bei großen Zinnmengen entsprechend zu verdünnen, damit das Zinn quantitativ niedergeschlagen wird. Nach dem Stehen über Nacht wird durch ein Weißbandfilter filtriert und so lange mit ammoniumsulfathaltigem H_2O gewaschen, bis kein Chlorion mehr nachweisbar ist. Das SnS_2 wird nach dem Vortrocknen möglichst vom Filter entfernt, dieses mit kleiner Flamme verascht und mit HNO_3 abgeraucht. Asche und Niederschlag werden zuerst im bedeckten, dann im offenen Tiegel und schließlich vor dem Gebläse geglüht. Um Reste von gebildetem Sulfat zu entfernen, raucht man in bekannter Weise mit Ammoniumkarbonat ab und glüht abermals (Gewichtskonstanz!).

Alkali-Ionen können aus dem geglühten Niederschlag durch Auslaugen mit H_2O leicht entfernt werden.

Zur Bestimmung des Wolframs im Filtrate muß die Weinsäure zerstört werden. Dies geschieht am einfachsten nach Meigen und Schnerb⁴⁵ oder nach Fenton und Jones⁴⁶ derart, daß man den H_2S durch Kochen entfernt, einige Zehntel Kubikzentimeter einer $n/1\text{-FeCl}_3$ -Lösung (die Menge des Eisens soll $1/15$ der vorhandenen Weinsäure betragen), etwas 30%iges H_2O_2 , 3 cm^3 konzentrierte H_2SO_4 zusetzt und kocht. Nach mehrfachem Zusatz von H_2O_2 ist die Weinsäure vollständig oxydiert, aber durch das Kochen der sauren Lösung scheidet sich gleichzeitig gelbe Wolframsäure ab, die jedoch mit Tannin nicht reagiert.

⁴⁵ Meigen und Schnerb, Z. ang. Chem. 37, 1924, S. 208.

⁴⁶ Fenton und Jones, Proc. Chem. Soc. London 45, 1900, S. 224.

Durch einen einfachen Kunstgriff kann man aber doch die Fällung der Wolframsäure mit Tannin durchführen. Man versetzt hierzu die Flüssigkeit, aus der sich die gelbe WO_3 an den Gefäßwänden in Form eines feinen Belages abgesetzt hat, mit Ammoniumsulfat und Tanninlösung, übersättigt mit Ammoniak und kocht auf. Dann wird abkühlen gelassen, mit H_2SO_4 angesäuert, neuerlich zum Sieden erhitzt und die Flüssigkeit auf das Wasserbad gebracht, wobei sich der entstandene Wolframsäure-Tanninniederschlag vollständig absetzt. Nach dem Erkalten fügt man, wie oben, Antipyrin zu und verfährt zur Bestimmung der Wolframsäure in bekannter Weise.

Angew.: WO_3	0·1222	SnO_2	0·0774	Gef.: WO_3	0·1218	SnO_2	0·0773
	0·0305		0·0774		0·0302		0·0770
	0·1528		0·0193		0·1530		0·0194
	0·0153		0·1548		0·0150		0·1556
	0·0611		0·0774		0·0609		0·0778

Wolfram von der Kieselsäure.

Fast alle im Schrifttum verzeichneten Trennungen von Wolfram- und Kieselsäure beruhen auf dem Eindampfen ihrer Alkalisalze mit Mineralsäuren, Auswägen der beiden Oxyde und darauffolgende Verflüchtigung von SiO_2 mit H_2F_2 . Etwas anderes geht Nicolardot⁴⁷ vor. Er trennt das Gemisch beider Oxyde durch Erhitzen derselben auf 500° in einem Chloroformluftstrom, wobei Wolframhexachlorid flüchtig ist. Ciochina⁴⁸ wieder behandelt das nur bei 130° getrocknete, nicht geglühte Gemisch der beiden Säuren mit einer heißen Lösung von Natriumwolframat, wobei die WO_3 nach $3\text{WO}_3 + \text{Na}_2\text{WO}_4 = \text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ gelöst wird und SiO_2 zurückbleibt.

Auf Grund von verschiedenen Vorversuchen kamen wir zur Überzeugung, daß kolloidale Kieselsäure durch Tannin und Antipyrin nicht gefällt werde, wodurch im Wesen ein Weg zur Trennung der beiden Säuren gegeben war. Liegt also ein Gemisch von Lösungen von Wolfram- und Kieselsäure vor, so wird, falls die Kieselsäure noch nicht ausgeflockt ist, kein Silizium im Wolfram nachzuweisen sein. Wird hingegen die Lösung vor der Zugabe von Tannin einige Zeit mit einer Mineralsäure erhitzt oder längere Zeit stehen gelassen, so geht ein Teil der Kieselsäure in den Wolframniederschlag. Diese Kieselsäure ist aber nicht als Kiesel-Wolframsäure vorhanden, da sie sich ohneweiters durch H_2F_2 zersetzen läßt, sondern sie ist als Kieselsäure vorhanden, die vom Wolframniederschlag einfach adsorbiert wird. Wenn man diese Beobachtungen entsprechend verwertet, so kommt man zu folgender Arbeitsvorschrift für die Trennung der beiden Säuren.

⁴⁷ Nicolardot, Compt. rend. 147, 1908, S. 795.

⁴⁸ Ciochina, Z. anal. Chem. 72, 1927, S. 429.

Vorher sei noch bemerkt, daß der Titer der aus einer Natriumsilikatlösung stammenden Kieselsäure sowohl durch Eindampfen mit Quecksilber(II)ammoniumkarbonat wie auch mit Salzsäure ermittelt wurde.

Arbeitsvorschrift:

Zuerst wird die Wolframsäure aus dem Gemisch der Alkalisalze beider Säuren, wie oben, mit Tannin und Antipyrin abgeschieden. Von Wichtigkeit sind nun nicht nur die Mengenverhältnisse von Wolfram- und Kieselsäure, sondern auch die absolute Menge Wolframsäure. Das ergibt sich aus folgenden Beobachtungen. Ist mehr als 0.1 g WO_3 neben SiO_2 zu bestimmen, dann ist die Fällung schon das erstemal eine quantitative. Ist aber weniger WO_3 , höchstens 0.05 g vorhanden, dann enthält der Wolframniederschlag, auch wenn nur sehr wenig Kieselsäure anwesend ist, immer Anteile derselben. Dieses Verhalten des Wolframs hängt eben, wie wir uns überzeugten, mit seiner Fällungsgeschwindigkeit zusammen, die verhältnismäßig klein ist, wenn wenig WO_3 gegenwärtig ist, so daß die SiO_2 reichlich Gelegenheit zum Mitfallen hat, was in der Adsorption derselben zum Ausdruck kommt. In diesem Falle muß man den geglühten WO_3 -Niederschlag nach vorangegangenen Befechten mit konzentrierter H_2SO_4 mit H_2F_2 abrauchen. Das Abrauchen kann auch vermieden werden, wenn man den filtrierten WO_3 -Niederschlag in verdünntem, heißem Ammoniak auf dem Wasserbade unter Rühren löst, vom Ungelösten filtriert, heiß auswäscht und die Fällung ein zweites mal durch Ansäuern mit H_2SO_4 , Zusatz von Ammoniumsulfat und einer geringen Tanninmenge durchführt.

Da es sich in der Stahlanalyse häufig um eine WO_3 - SiO_2 -Trennung handelt, so wurde nunmehr ähnlich wie dort vorgegangen. Das Gemisch der Salze der beiden Säuren wurde mit H_2SO_4 bis zum Aufsteigen von SO_3 -Dämpfen erhitzt, wodurch die der Tanninfällung hinderliche HNO_3 entfernt wird. Man spült nun den durch WO_3 gelb gefärbten Rückstand in ein Becherglas, verdünnt auf etwa 200 cm^3 , setzt Ammonsulfat zu, erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden und führt die Fällung mit Tannin durch. Da aber ein Großteil der WO_3 bereits als gelbe Wolframsäure ausgefallen ist, die, im Gegensatz zur kolloidalen weißen Form, mit Gerbsäure nicht in Reaktion tritt, erfolgt auch kein Dunkelwerden der Flüssigkeit zufolge Ausfallens eines Niederschlages. Der Rest des Wolframs wird wieder in der Kälte mit Antipyrin niedergeschlagen, Niederschlag und Filter werden mit heißem Ammoniak behandelt und weiter wie oben verfahren.

Die Bestimmung der Kieselsäure im Filtrate durch Eindampfen mit einer Mineralsäure ist wegen der großen Menge organischer Substanz zeitraubend, denn letztere müßte erst durch

langes Glühen vollkommen entfernt werden⁴⁹. Es ist viel einfacher, in einer anderen Probe die Summe der beiden Oxyde in der üblichen Weise zu bestimmen und die Kieselsäure dann aus der Differenz zu berechnen.

⁴⁹ Die oxydative Entfernung des Antipyrins ist sehr schwierig, so gelang es Fleury und Levaltier, Journ. Chim. Pharm. [7] 30, 1924, S. 265, die Untersuchungen über die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl vornahmen, nicht, das Antipyrin durch eine der sonst bewährten Aufschlußmethoden für organische Stoffe zu zerstören.

Über den Oxydationsverlauf bei Arylschwefelaryliden III¹

Von

Erich Gebauer-Fülneegg und Eugen Riesz

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1929)

Anschließend an die bereits beschriebenen Oxydationsversuche mit dem aus 4-Chlor-2-nitrophenolschwefelchlorid und Diphenylamin hergestellten Schwefelarylid², wurde nun auch aus Äthylanilin das Arylid (I) hergestellt, welches sich ebenso



wie das bereits beschriebene Diphenylaminderivat bei der Einwirkung von Oxydantien anders verhielt als die Schwefelarylide mit freiem Iminowasserstoffatom. Der bei letzteren typische Oxydationsverlauf ist eben an das Vorhandensein von freiem Iminowasserstoff gebunden, der wegoxydiert werden kann³.

Um unter den Formulierungen, die in der erwähnten Arbeit für das aus 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelanilid erhaltene Oxydationsprodukt aufgestellt werden⁴, eine Entscheidung zu treffen, wurden zunächst aus *p*-Chloranilin und *p*-Toluidin die entsprechenden Schwefelanilide hergestellt. Dieselben ließen sich in analoger Weise oxydieren wie Schwefelarylide, deren zur Iminogruppe *p*-ständiges Wasserstoffatom nicht substituiert ist. Dieser Befund schließt die „Benzidinformel“ aus, nach welcher doch Wasserstoffentzug und Verknüpfung gerade in *p*-Stellung zur Iminogruppe erfolgen sollte. Diese Formulierung war schon seinerzeit durch das Verhalten des aus Benzidin und 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid erhaltenen Arylids sehr unwahrscheinlich gemacht worden. Um ferner eine Entscheidung bezüglich des Zutreffens oder Nichtzutreffens der „Phenazinformel“ zu treffen, wurden aus *o*-Toluidin und 2,4-Dichloranilin die entsprechenden Schwefelanilide hergestellt, die sich gleich dem seinerzeit hergestellten *o*-Chloranilid analog

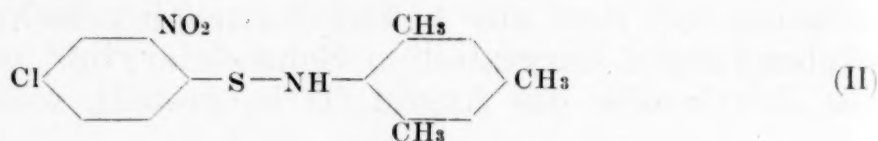
¹ Frühere Mitteilungen: E. Gebauer-Fülneegg und E. Riesz, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 645, 49, 1928, S. 31, vgl. 47, 1926, S. 57, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1927, S. 645, 137, 1928, S. 31, vgl. 135, 1926, S. 57.

² Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 647, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1927, S. 647.

³ l. c.

⁴ Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 647 und 648, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb), 136, 1927, S. 647 und 648.

oxydieren ließen wie Chlornitrophenylschwefelanilid. Da jedoch nur das Verhalten eines zur Iminogruppe di-*o*-substituierten Schwefelarylids eindeutig für oder gegen die Phenazinformel sprechen konnte, sollte ein derartiges Derivat hergestellt werden. Während jedoch die Kondensation von Trichlor- bzw. Tribromanilin bzw. 2,4-Dichlor-1-naphthylamin mit Chlornitrophenylschwefelchlorid infolge herabgesetzter Basizität der Amine bzw. sterischer Hinderung (nicht substituiertes α - bzw. β -Naphthylamin ließen sich dagegen glatt in die entsprechenden Schwefelnaphthalide verwandeln) nicht gelang, konnte aus Mesidin ein in der gewünschten Weise substituiertes Schwefelarylid erhalten werden (II).



Dasselbe erwies sich jedoch infolge der leichten Oxydierbarkeit der Methylreste zu Karboxylgruppen für den vorschwebenden Zweck, Vergleich des Oxydationsverlaufes, als ungeeignet.

Schließlich wurde auch noch aus *p*-Phenetidin ein Schwefelarylid (III) hergestellt, dessen abweichendes Verhalten bei der Oxydation gegenüber dem aus *p*-Aminophenol hergestellten, welches bei der Oxydation ein Chinonschwefelimin geliefert hatte⁵, zeigte, daß zur Bildung letzterer Verbindung eine freie Hydroxylgruppe im Basenrest erforderlich ist.



Im Anschluß an die bereits beschriebene Darstellung von Schwefelaryliden aus *o*- und *p*-Phenylendiamin⁶ wurde nun auch aus *m*-Phenylendiamin und 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid ein Diarylid hergestellt, welches auch in ein Oxydationsprodukt verwandelt werden konnte.

Versuchsteil,

bearbeitet von Franziska Kessler.

5 g Äthylanilin wurden in wenig Äther gelöst und hierauf mit einer ätherischen Lösung von 4,8 g 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid versetzt, wobei unter Abscheidung von Äthylanilinchlorhydrat sofort Reaktion eintrat. Zur Vervollständigung derselben wurde einige Zeit erwärmt, hierauf das ausgefallene Äthylanilinchlorhydrat abfiltriert und mit

⁵ Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 58, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 135, 1926, S. 58.

⁶ Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 31 und 32, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 31 und 32.

wenig Äther nachgewaschen. Beim Abkühlen des stark eingeeengten ätherischen Filtrats erstarrte es nahezu vollständig unter Abscheidung glänzender, roter Kristalle, die, aus Petroläther umkristallisiert, den konstanten Schmelzpunkt von 74° zeigten. Die über Chlorkalzium zur Gewichtskonstanz gebrachte Substanz ergab Analysenwerte, die mit den für die Formel $C_{14}H_{13}O_2N_2ClS$ eines 4-Chlor-2-nitrophenylschwefeläthylanilids (I) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.2146 g Substanz gaben 0.4273 g CO_2 , 0.0784 g H_2O

0.1239 g " " 0.0568 g AgCl

0.1239 g " " 0.0913 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{14}H_{13}O_2N_2ClS$: C 54.43, H 4.25, Cl 11.50, S 10.39 %.

Gef.: C 54.30, H 4.09, Cl 11.34, S 10.11 %.

Das soeben beschriebene Produkt wurde hierauf der Oxydation mit Kaliumbichromat bzw. Perhydrol unterworfen. Es zeigte sich hierbei, daß erst bei energischer Einwirkung des betreffenden Oxydationsmittels Reaktion eintrat. So wurden z. B. zur kochenden Lösung von 5 g 4-Chlor-2-nitrophenylschwefeläthylanilid in der achtfachen Menge Eisessig 5 g siedendes Perhydrol tropfenweise hinzugefügt, wobei allmählich Reaktion unter Verfärbung eintrat. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen, wobei ein brauner voluminöser Niederschlag ausfiel, der nach dem Abfiltrieren und Abpressen scharf getrocknet und einige Male aus Chloroform und Petroläther umgefällt wurde. Trotz zahlreicher Kristallisationsversuche konnte der Körper immer nur amorph erhalten werden (Zersetzungspunkt $110-120^{\circ}$).

Behufs Aufklärung des entstandenen Körpers wurden Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- sowie eine Äthylimidbestimmung nach Herzig und Meyer durchgeführt und hierbei nachfolgende Werte erhalten, die mit der Formel $C_{14}H_{13}O_4N_2SCl$ eines 4-Chlor-2-nitrophenylsulfoäthylanilids in Übereinstimmung stehen würden.

5.114 mg Substanz gaben 9.215 mg CO_2 , 1.782 mg H_2O

5.846 mg " " 0.403 cm^3 N (26° , 743 mm)

0.1404 g " " 0.0821 g AgJ.

Ber. für $C_{14}H_{13}O_4N_2SCl$: C 49.32, H 3.84, N 8.20, C_2H_5 8.52 %.

Gef.: C 49.14, H 3.90, N 7.70, C_2H_5 7.24 %.

Eine nach Beckmann ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung mit Bromoform als Lösungsmittel ergab ein Molekulargewicht von 328, welcher Wert auf das Vorliegen eines monomolekularen Körpers hinwies.

0.9360 g Substanz, 12.758 g Bromoform: $\Delta = 0.322^{\circ}$.

Ber. für $C_{14}H_{13}O_4N_2SCl$: M 340.65.

Gef.: M 328.01.

Zu Vergleichszwecken wurde nun aus 4-Chlor-2-nitrobenzolsulfochlorid⁷ und Äthylanilid in ätherischer Lösung unter Erwärmen ein Anilid hergestellt, das in schmutzigweißen Kristallblättchen vom konstanten Schmelzpunkt 122° erhalten wurde. Die im Vakuum über Chlorkalzium zur Gewichtskonstanz gebrachte Substanz ergab Analysenwerte, die mit den für die Formel $C_{14}H_{13}O_4N_2ClS$ eines 4-Chlor-2-nitrophenylsulfoäthylanilids berechneten in guter Übereinstimmung standen.

⁷ Vgl. E. Riesz, Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 266, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 742.

5·327 mg Substanz gaben 1·958 mg H₂O, 9·624 mg CO₂
 0·1673 g „ „ 0·0694 g AgCl, 0·1179 g BaSO₄.

Ber. für C₁₄H₁₃O₄N₂ClS: C 49·32, H 3·84, Cl 10·41, S 9·41 %.

Gef.: C 49·28, H 4·11, Cl 10·27, S 9·68 %.

Dieses Produkt konnte jedoch mit dem aus dem 4-Chlor-2-nitrophenylschwefeläthylanilid erhaltenen Oxydationsprodukt nicht einwandfrei identifiziert werden, da der Mischschmelzpunkt zwischen der bei 110—112° und der scharf bei 122° schmelzenden Substanz unscharf zwischen 100 und 120° lag.

Eine ätherische Lösung von 5 g *p*-Chloranilin wurde mit einer eben solchen Lösung von 4·4 g 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid versetzt, das Reaktionsgemisch längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen gelassen, das ausgefallene *p*-Chloranilinchlorhydrat abgesaugt, einige Male mit Äther nachgewaschen und das ätherische Filtrat hierauf ungefähr bis auf ein Drittel eingeeengt. Es schieden sich schöne, braunrote Kristallblättchen aus, die scharf abgesaugt und einige Male aus Benzin umkristallisiert wurden, bis sie den konstanten Schmelzpunkt von 172° zeigten. Die zur Gewichtskonstanz gebrachte Substanz ergab Analysenwerte, die mit der Formel C₁₂H₈O₂N₂Cl₂S eines 4-Chlor-nitrophenylschwefel-4'-chloranilides in guter Übereinstimmung standen.

0·1396 g Substanz gaben 0·2350 g CO₂, 0·0310 g H₂O
 0·1398 g „ „ 0·1270 g AgCl, 0·1046 g BaSO₄.

Ber. für C₁₂H₈O₂N₂Cl₂S: C 45·71, H 2·56, Cl 22·51, S 10·18 %.

Gef.: C 45·91, H 2·49, Cl 22·47, S 10·28 %.

Wurde eine benzolische Lösung von 4·2 g *p*-Toluidin mit einer eben solchen Lösung von 4·4 g 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid vereinigt, hierauf eine Stunde lang erwärmt, so trat unter Abscheidung von salzsaurem *p*-Toluidin sofortige Reaktion ein. Der nach dem Abfiltrieren des Niederschlages und Eindunsten der Benzollösung verbleibende, in Benzin schwer lösliche Rückstand lieferte, aus Benzin wiederholt umkristallisiert, rötliche Kristalle vom konstanten Schmelzpunkt von 137°. Die im Vakuum über Chlorkalzium zur Konstanz gebrachte Substanz ergab Analysenwerte, die mit den für die Formel C₁₃H₁₁O₂N₂ClS eines 4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-4'-methylanilids berechneten gut übereinstimmten.

0·1362 g Substanz gaben 0·2655 g CO₂, 0·0435 g H₂O
 0·1472 g „ „ 0·1179 g BaSO₄, 0·0712 g AgCl.

Ber. für C₁₃H₁₁O₂N₂ClS: C 52·96, H 3·76, S 10·89, Cl 12·04 %.

Gef.: C 53·16, H 3·57, S 11·00, Cl 11·97 %.

4·2 g *o*-Toluidin wurden in ungefähr 120 cm³ Benzol gelöst, mit einer konzentrierten benzolischen Lösung von 4·4 g 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid versetzt, kurze Zeit erwärmt, das ausgeschiedene *o*-Toluidinchlorhydrat abfiltriert und der nach Abdestillieren des Benzols verbleibende ölige Rückstand aus Benzin umkristallisiert. Die hierbei erhaltenen hellgelben Kristalle zeigten den konstanten F. P. von 123° und gaben, über Chlorkalzium zur Gewichtskonstanz gebracht, Analysenwerte, die mit der Formel C₁₃H₁₁O₂N₂ClS eines 4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-2'-methylanilids gut übereinstimmten.

0·1537 g Substanz gaben 0·2998 g CO₂, 0·0490 g H₂O
 0·1718 g „ „ 0·0829 g AgCl, 0·1391 g BaSO₄.

Ber. für $C_{13}H_{11}O_2N_2ClS$: C 52·96, H 3·76, Cl 12·04, S 10·89%.

Gef.: C 53·20, H 3·57, Cl 11·94, S 11·12%.

Eine ätherische Lösung von 6·4 g 2,4-Dichloranilin wurde mit einer ätherischen Lösung von 4·4 g 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid vereinigt, erwärmt, die vom salzsauren 2,4-Dichloranilin abfiltrierte Lösung im Vakuum vollständig abdunsten gelassen und der hierbei erhaltene mit Öl durchsetzte Kristallbrei aus Petroläther umkristallisiert, wobei sich schöne, goldgelbe Nadeln abschieden. Dieselben waren leicht löslich in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, zeigten den konstanten Schmelzpunkt von 154° und gaben, über Chlorkalzium zur Gewichtskonstanz gebracht, bei der Analyse Werte, die mit der Formel $C_{12}H_7O_2N_2Cl_3S$ eines 4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-2',4'-dichloranilids gut übereinstimmten.

0·1603 g Substanz gaben 0·2435 g CO_2 , 0·0268 g H_2O

0·1483 g " " 0·1847 g AgCl, 0·0988 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{12}H_7O_2N_2Cl_3S$: C 41·20, H 2·02, Cl 30·43, S 9·17%.

Gef.: C 41·43, H 1·87, Cl 30·81, S 9·15%.

Je 5 g der vier letztgenannten Kondensationsprodukte wurden in Eisessig gelöst, zum Sieden erhitzt und mit 30%igem Wasserstoffsuperoxyd versetzt, wobei sich die Lösung dunkel färbte. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Erkalten in viel Wasser gegossen, wobei jedesmal ein braunschwarzer voluminöser Niederschlag ausfiel. Die im Vakuum getrockneten Oxydationsprodukte, die den ansonsten bei der Oxydation der Arylschwefelarylide entstandenen vollständig analog sich verhielten, konnten nicht kristallisiert erhalten werden. Sie waren in Chloroform, Benzol leicht löslich, schwer löslich in Äther und in Benzin fast unlöslich.

Zur Darstellung di-o-substituierter Schwefelarylide wurde nun versucht, Trichlor- bzw. Tribromanilin bzw. 2,4-Dichlor-1-naphthylamin mit 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid zu kondensieren. Es wurde analog wie in allen vorher beschriebenen Fällen vorgegangen, doch konnte weder auf diese Weise noch bei Anwendung von hochsiedenden Lösungsmitteln bzw. von Aluminiumchlorid Reaktionseintritt erzielt werden.

Im Anschlusse an die Versuche mit 2,4-Dichlor-1-naphthylamin wurden auch Kuppelungsversuche mit α - und β -Naphthylamin unternommen. 4·4 g 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid wurden in ätherischer Lösung mit 5·6 g α -Naphthylamin 2 Stunden erwärmt, das ausgefallene Chlorhydrat abfiltriert, das ätherische Filtrat so lange eingeeengt, bis sich nach dem Abkühlen ein Kristallbrei abschied, der in Äther, Chloroform und Benzol leicht, in Alkohol schwerer, in Benzin und Petroläther nahezu unlöslich war und, aus Alkohol umkristallisiert, schöne rote Kristalle vom konstanten F.P. 180° ergab. Die Analysen der über Chlorkalzium im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel $C_{16}H_{11}O_2N_2ClS$ eines 4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-1'-naphthalids berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1493 g Substanz gaben 0·3168 g CO_2 , 0·0424 g H_2O

0·1508 g " " 0·1078 g $BaSO_4$, 0·0633 g AgCl.

Ber. für $C_{16}H_{11}O_2N_2ClS$: C 58·07, H 3·35, Cl 10·72, S 9·70%.

Gef.: C 57·87, H 3·18, Cl 10·38, S 9·82%.

Bei einem analogen Versuche mit β -Naphthylamin wurden braunrote Kristallnadeln erhalten, deren konstanter F. P. nach mehrmaligem Um-

kristallisieren aus Alkohol bei 176° lag. Das über Chlorkalzium im Vakuum zur Konstanz gebrachte Produkt ergab bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel $C_{16}H_{11}O_2N_2ClS$ eines 4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-2'-naphthalids berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1648 g Substanz gaben 0.3519 g CO_2 , 0.0484 g H_2O

0.1725 g " " 0.0731 g AgCl, 0.1246 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{16}H_{11}O_2N_2ClS$: C 58.07, H 3.35, Cl 10.72, S 9.70 %.

Gef.: C 58.24, H 3.29, Cl 10.48, S 9.92 %.

Auch diese beiden Produkte wurden der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in der Wärme unterworfen, wobei sofortige Verfärbung zu beobachten war. Nach dem Abkühlen und Ausgießen in Wasser fiel ein den sonstigen Oxydationsprodukten analoger dunkler, flockiger Niederschlag aus, der trotz wiederholten Umfällens nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Eine ätherische Lösung von 4 g 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid wurde mit einer ätherischen Lösung von 5.4 g Mesidin längere Zeit erwärmt, wobei das Ausfallen von Mesidinchlorhydrat beobachtet werden konnte. Die nach 24stündigem Stehen vom Niederschlag abgetrennte ätherische Lösung lieferte, im Vakuum vollständig abgedunstet, einen Kristallbrei, der, aus Benzin wiederholt umkristalliert, schöne goldgelbe, verfilzte Nadeln vom konst. F. P. 178° ergab. Bei Anwendung von Benzol als Lösungsmittel geht die Bildung des Mesidids schneller vor sich (höhere Temperatur!). Die Analyse der im Vakuum über Chlorkalzium zur Konstanz gebrachten Substanz ergab Werte, die mit den für die Formel $C_{15}H_{15}O_2N_2ClS$ eines 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelmesidids (II) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1406 g Substanz gaben 0.2884 g CO_2 , 0.0577 g H_2O

0.1368 g " " 0.0606 g AgCl, 0.1008 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{15}H_{15}O_2N_2ClS$: C 55.78, H 4.69, Cl 10.99, S 9.94 %.

Gef.: C 55.94, H 4.59, Cl 10.95, S 10.12 %.

Auch dieses Produkt wurde der Oxydation unterworfen, zeigte jedoch ein von den übrigen Oxydationsprodukten abweichendes Verhalten. Beim Ausgießen in Wasser schied sich in vorliegendem Falle kein unlöslicher Körper aus, vielleicht, da sich infolge der Oxydation der Methylgruppen wasserlösliche Produkte gebildet hatten. Bei zu gelinder Oxydation wurde bloß Ausgangsmaterial erhalten.

4.4 g 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid wurden mit 5.4 g *p*-Phenetidin in ätherischer Lösung 2 Stunden lang erwärmt und nach Absaugen des ausgefallenen Chlorhydrates das ätherische Filtrat im Vakuum bis zur fast vollständigen Trockne eingedampft. Die hierbei erhaltenen roten Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus Petroläther den konstanten Schmelzpunkt von 86° aufwiesen, gaben, im Vakuum über Chlorkalzium zur Gewichtskonstanz gebracht, bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel $C_{14}H_{13}O_3N_2ClS$ eines 4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-4'-äthoxyanilids (III) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1481 g Substanz gaben 0.2794 g CO_2 , 0.0533 g H_2O

0.1506 g " " 0.0656 g AgCl, 0.1102 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{14}H_{13}O_3N_2ClS$: C 51.76, H 4.04, Cl 10.92, S 9.88 %.

Gef.: C 51.45, H 4.03, Cl 10.78, S 10.05 %.

Behufs Oxydation dieses Produktes wurden nun 5 g in siedendem Eisessig gelöst und mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt, wobei unter Aufschäumen und Verfärbung Reaktion eintrat. Das nach dem Ausgießen in Wasser erhaltene dunkle amorphe Pulver, das sich leicht in Chloroform, schwer in Benzin löste und durch wiederholtes Ausfällen aus dem ersteren durch das zweite Lösungsmittel gereinigt wurde, konnte nicht kristallisiert erhalten werden, weshalb von einer Analyse abgesehen wurde. Das 4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-4'-äthoxyanilid verhielt sich jedenfalls bei der Oxydation vom entsprechenden Oxyanilid⁸ verschieden.

5 g Metaphenylendiamin und 11 g 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid wurden in ätherischer Lösung 1 Stunde am Wasserbad erhitzt, nach dem Abfiltrieren des ausgefallenen Chlorhydrats der Äther abdestilliert, worauf beim Erkalten ein braunroter amorpher Niederschlag ausfiel, der nicht kristallisiert erhalten werden konnte. Durch Auflösen in Alkohol und vorsichtiges Füllen mit Wasser gereinigt, verblieb ein feines braunrotes Pulver, das sich unter Aufblähen zwischen 70—80° zersetzte. Die über Chlorkalzium zur Gewichtskonstanz gebrachte Substanz ergab Analysenwerte, die mit den für die Formel $C_{18}H_{12}O_4N_4Cl_2S_2$ eines sym. Bis-(2'-nitro-4'-chlorbenzolsulfenyl)-1,3-diaminobenzols berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1624 g Substanz gaben 0.2646 g CO_2 , 0.0384 g H_2O

0.1372 g " " 13.43 cm^3 N (16°, 736 mm).

Ber. für $C_{18}H_{12}O_4N_4Cl_2S_2$: C 44.70, H 2.50, N 11.59 %.

Gef.: C 44.44, H 2.65, N 11.20 %.

Behufs Oxydation wurden 4 g dieser Verbindung in Eisessiglösung in der Hitze mit 3 g 30%igem Wasserstoffsuperoxyd versetzt, wobei augenblicklich eine tiefdunkle Färbung auftrat. Nach dem Erkalten und Ausgießen in Wasser fiel ein dunkelbraun gefärbter voluminöser Niederschlag aus, der in Benzol, Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff leicht, in Alkohol schwer, in Benzin und Petroläther unlöslich war. Nach wiederholtem Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Petroläther wurde eine braunschwarze amorphe Substanz erhalten.

⁸ Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 60, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 135, 1926, S. 60.

Über die Einwirkung von aromatischen Sulfochloriden auf β -Aminoanthrachinon (Zur Kenntnis einiger neuer Küpenfarbstoffe)

Von

Eugen Riesz und Rudolf Feiks

Aus dem Laboratorium für Chemische Technologie an der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1929)

Da die Kondensationsprodukte von Karbonsäuren mit Aminoanthrachinon Küpenfarbstoffcharakter besitzen, war zunächst die Annahme naheliegend, durch Ersatz der Karbonsäuren durch aromatische Sulfosäuren zu ähnlichen Küpenfarbstoffen zu gelangen. Doch zeigten bereits F. Ullmann und O. Fodor¹, die als erste eine derartige Sulfamidverbindung durch Kondensation von α -Chloranthrachinon mit *p*-Toluolsulfamid in Gegenwart von Kupfer in nitrobenzolischer Lösung darstellten, daß dieselbe fast keine Affinität zur Baumwollfaser besitzt. Derartige Verbindungen wurden später von F. Ullmann und R. Medenwald² bzw. H. Kaufmann und H. Burckhardt³ aus *p*-Toluol- bzw. Benzolsulfochlorid und β -Aminoanthrachinon in pyridinischer Lösung erhalten. Wurde dagegen die Kondensation von *p*-Toluolsulfochlorid mit β -Aminoanthrachinon nach H. Truttwin⁴ in nitrobenzolischer Lösung bei 160—180° vorgenommen, so bildete sich nach Angaben des genannten Autors ein alkaliunlösliches Produkt, das Küpenfarbstoffcharakter aufwies. H. Truttwin sieht jedoch davon ab, für die von ihm erhaltene Verbindung eine Formel aufzustellen.

In vorliegender Arbeit sollte nun einerseits versucht werden, einer Formulierung dieser fraglichen Substanz näherzukommen, andererseits durch Herstellung der entsprechenden Kondensationsprodukte aus verschiedenartig substituierten Polysulfochloriden den Einfluß der Häufung der Sulfogruppen und auch den der Einführung verschiedener Substituenten auf den Farbstoffcharakter zu studieren.

Zunächst wurde aus *p*-Toluolsulfochlorid und β -Aminoanthrachinon nach der Methode von Truttwin in nitrobenzolischer Lösung das bereits beschriebene Produkt hergestellt, hiebei jedoch als Nebenprodukt auch das von Ullmann und Medenwald beim Arbeiten in pyridinischer Lösung erhal-

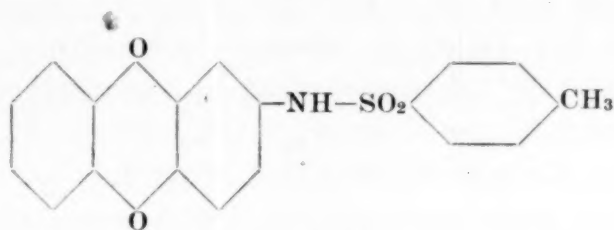
¹ Liebigs Ann. 380, 1910, S. 317; Ber. D. ch. G. 43, 1910, S. 536; Dtsch. Reichs-Pat. Anmeldg. U. 3733 IV—12 q.

² Ber. D. ch. G. 46, 1913, S. 1799.

³ Ber. D. ch. G. 46, 1913, S. 3809.

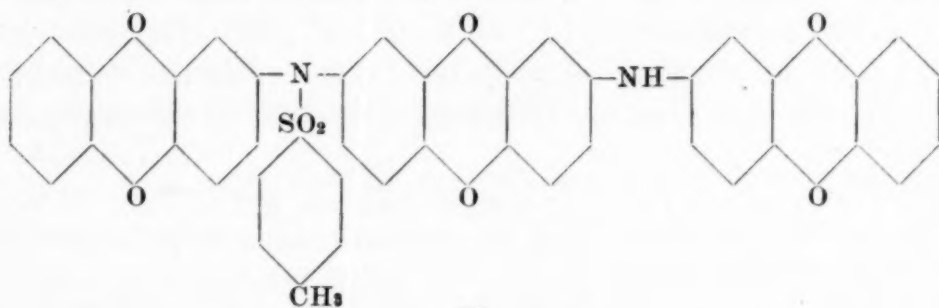
⁴ Z. ang. Chem. 35, 1922, S. 702; Chem. Centr. 1923, I. S. 836.

tene alkalilösliche Sulfamidderivat gefaßt. Andererseits zeigte es sich, daß auch bei der Herstellung letzterer Verbindung nach den Angaben von Ullmann und Medenwald der von Truttwin beschriebene Körper von Küpenfarbstoffcharakter als Nebenprodukt entstand. Offenbar bilden sich bei der Einwirkung von Sulfochloriden auf β -Aminoanthrachinon immer beide Körperklassen — die normalen Sulfamide (z. B. I.) und die Küpenfarbstoffe bisher unbekannter Konstitution — nebeneinander.



I.

Truttwin⁵ findet nun bei seinem aus *p*-Toluolsulfochlorid und β -Aminoanthrachinon hergestellten Produkt einen Stickstoffwert von 4.33% und einen Schwefelwert von 4.28%. Bei Berücksichtigung des Atomgewichtsverhältnisses von N zu S (14 : 32) geht daraus offenbar hervor, daß die Verbindung doppelt soviel Stickstoff- als Schwefelatome enthält. Der Stickstoffwert 4.33% ist allerdings zu hoch, doch erklärt sich das wohl daraus, daß Truttwin das Nitrobenzol nicht durch Wasserdampfdestillation abtrieb, so daß seinem Produkt noch Spuren Nitrobenzol angehaftet haben dürften. In vorliegender Arbeit wurde aus dem Reaktionsgemisch zunächst das Nitrobenzol durch Wasserdampfdestillation quantitativ entfernt und das Produkt hierauf so lange mit Alkali ausgezogen, bis nichts mehr in Lösung ging. Der alkaliunlösliche Rückstand wurde hierauf noch durch wiederholtes Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Benzin gereinigt und hierauf der Gesamtanalyse unterworfen, deren Ergebnis mit der Formel $C_{49}H_{28}O_8N_2S$ in Übereinstimmung steht. Diese Analysenformel kann einer Verbindung zukommen, in der drei Anthrachinonreste und ein Toluolsulfonylrest mittels zweier Stickstoffatome verknüpft sind. Wenn man noch berücksichtigt, daß ein freies Sulfamidowasserstoffatom Alkalilöslichkeit des Produktes bedingen würde und aus diesem Grunde nicht anwesend sein kann, dürfte die Formel II am ehesten den bisherigen Ergebnissen entsprechen.



II.

⁵ l. c.

Der Küpenfarbstoffcharakter der Verbindung ist offenbar durch die Dianthrimidbildung bedingt, da die Sulfamidgruppe im Anthrachinonkern, wie bereits erwähnt, keine Affinität zur Faser hervorruft.

Eine weitere Stütze erfuhr die Formulierung II dadurch, daß nach dem Abtreiben des Nitrobenzols aus dem Reaktionsgemisch in der zurückbleibenden wässerigen Flüssigkeit toluolsulfosaures Ammonium nachgewiesen werden konnte. Diese Verbindung kann nur aus der Molekel Ammoniak entstanden sein, welche bei der Bildung einer Verbindung der Formel II aus drei Aminoanthrachinonmolekeln ausgetreten sein muß. Die angenommene Formulierung soll noch durch Spaltungs- bzw. synthetische Versuche gestützt werden.

Außer dem alkaliunlöslichen Kondensationsprodukt von β -Aminoanthrachinon mit *p*-Toluolsulfochlorid, das aus der Küpe auf Baumwolle in trüben, violettbraunen Tönen aufzieht, wurden auch noch die entsprechenden Kondensationsprodukte mit Benzoltrisulfochlorid⁶ (Häufung der Sulfogruppen), *m*-Xyloldisulfochlorid⁷ (Häufung der Sulfo- und Methylgruppen), Anilintrisulfochlorid⁸ (Häufung der Sulfogruppen und Einführung der Aminogruppe), *o*- bzw. *m*-Kresolsulfonyldisulfochlorid⁹ (Einführung der Sulfonylidgruppierung) hergestellt. Es zeigte sich hierbei, daß durch Substituenten, insbesondere durch Häufung der Methylgruppen im Sulfonylrest eine Vertiefung des Farbstoffcharakters eintritt, während die Häufung der Sulfogruppen ohne wesentlichen Einfluß ist.

Versuchsteil.

10 g β -Aminoanthrachinon wurden nach der Methode von Truttwin¹⁰ mit der berechneten monomolaren Menge *p*-Toluolsulfochlorid in 150 cm³ Nitrobenzol auf dem Ölbade 8 Stunden auf 160–170° erhitzt. Nach dem Abkühlen schied sich eine dunkel gefärbte, feste Masse ab, die so lange mit Wasserdampf behandelt wurde, bis alles Nitrobenzol übergetrieben war. Der Rückstand wurde hierauf abfiltriert, das Filtrat einerseits eingeeengt, der Rückstand andererseits mit verdünnter Kalilauge ausgekocht. Aus dem stark eingeeengten Filtrat schied sich eine kristallinische Masse aus, die beim Versetzen mit Lauge Ammoniak entwickelte, beim Chlorieren mit Phosphorpentachlorid *p*-Toluolsulfochlorid vom F. P. 69° lieferte und als toluolsulfosaures Ammonium erkannt wurde. Beim Auskochen des erwähnten Rückstandes mit Kalilauge ging ein

⁶ Jackson und Wing, Am. Chem. J. 9, 1888, S. 319.

⁷ J. Pollak und O. Lustig, Liebigs Ann. 433, 1923, S. 191.

⁸ O. Lustig und E. Katscher, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 91, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1927, S. 91.

⁹ Monatsh. Chem. 46, 1925, S. 388, 391, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 134, 1925, S. 388, 391.

¹⁰ l. c.

Teil unter intensiver Rotfärbung der Flüssigkeit in Lösung. In derselben befand sich das rote, beim Versetzen mit konzentrierter Lauge ausfallende Kaliumsalz des schon von F. Ullmann und R. Medenwald¹¹ beschriebenen Sulfamids, welches beim Ansäuern in gelben Flocken ausfiel. Nach Umfällen mit Lauge und Säure und schließlichem Umkristallisieren aus Eisessig wurde in Übereinstimmung mit den Angaben der genannten Autoren ein F. P. von ca. 289° beobachtet. Der nach dem Ausziehen mit Kalilauge vom Sulfamid gänzlich befreite dunkel gefärbte Rückstand war in Äther, Alkohol, Benzin, Benzol, unlöslich, dagegen leicht löslich in Eisessig, Tetrachloräthan und Chloroform. Zur Reinigung wurde das Produkt wiederholt in Chloroform gelöst und mit Benzin wieder ausgefällt, wobei sich ein dunkel gefärbtes Pulver abschied, welches das Truttwinsche Kondensationsprodukt darstellte und einen Zersetzungspunkt von 310—320° zeigte. Die Verküpfungsversuche mit Natriumhydrosulfit und Alkali ergaben in Übereinstimmung mit den Angaben Truttwins eine orangerote Küpe, aus welcher Baumwolle in waschechten, violettbraunen Tönen angefärbt wurde. Die Analysen der im Vakuum über Chlorkalzium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, welche mit den für die Formel $C_{49}H_{28}O_8N_2S$ (II) berechneten in Übereinstimmung standen.

0.0720 g Substanz gaben 0.1928 g CO_2 , 0.0231 g H_2O
0.1281 g " " 0.3423 g CO_2 , 0.0388 g H_2O
0.1238 g " " 0.0394 g $BaSO_4$
0.2288 g " " 7.6 cm³ N (15°, 739 mm).

Ber. f. $C_{49}H_{28}O_8N_2S$: C 73.12, H 3.51, N 3.48, S 3.99%,
Gef. C 73.03, 72.88; H 3.59, 3.39; N 3.83, S 4.22%.

Der Versuch wurde auch unter Zusatz von wasserfreiem Natriumazetat und Kupferchlorür wiederholt, ohne daß an den Versuchsergebnissen eine Änderung hätte konstatiert werden können.

Die Kondensation von β -Aminoanthrachinon mit *p*-Toluolsulfochlorid wurde hierauf nach der Vorschrift von F. Ullmann und R. Medenwald durchgeführt. 11.2 g β -Aminoanthrachinon wurden mit 50 cm³ Pyridin und 10.8 g *p*-Toluolsulfochlorid unter Umschütteln erwärmt, bis völlige Lösung eingetreten war. Hierauf wurde noch einige Minuten zum Sieden erhitzt, etwas abkühlen gelassen und das noch warme Reaktionsgemisch mit 100 cm³ Alkohol versetzt, wobei sich ein braun gefärbtes Produkt abschied. Dasselbe wurde mit verdünnter Lauge ausgezogen und die rotgefärbte Lösung mit Säure wieder ausgefällt. Hierbei wurde das von obgenannten Autoren bereits beschriebene Sulfamid erhalten, das nach dem Umkristallisieren aus Eisessig einen F. P. von ca. 289° aufwies. Beim erwähnten Ausziehen mit Lauge ging jedoch bloß ungefähr die Hälfte des

¹¹ Ber. D. ch. G. 46, 1913, S. 1800.

Reaktionsproduktes in Lösung. Der alkaliunlösliche Rückstand zeigte alle Eigenschaften des in vorhergehendem Versuche beschriebenen Körpers von Küpenfarbstoffcharakter und gab in Übereinstimmung damit nach der Reinigung durch Lösen in Chloroform und Wiederausfällen mit Benzin einen Zersetzungspunkt von 310—330°. Ein Mischschmelzpunkt mit dem nach der Vorschrift Truttwins hergestellten Produkt ergab keine Depression.

Um den Einfluß anderer Substituenten auf die sich bildenden Küpenfarbstoffe zu untersuchen, wurde β -Aminoanthrachinon mit einer Reihe von Sulfochloriden kondensiert, wobei stets nach der modifizierten Vorschrift von Truttwin gearbeitet wurde.

Bei Anwendung von Benzoltrisulfochlorid wurde ein Produkt erhalten, das Baumwolle aus der Küpe gelb anfärbte, bei Verwendung von *m*-Xyloldisulfochlorid ein auf Baumwolle schön grau ziehender Farbstoff. Das Kondensationsprodukt mit Anilintrisulfochlorid war gelbbraun gefärbt, desgleichen dasjenige mit *m*-Kresolsulfonyldisulfochlorid, während der bei Verwendung von *o*-Kresolsulfonyldisulfochlorid entstehende Farbstoff Baumwolle in schönen blaugrauen Tönen anfärbte.

Sämtliche aufgezählten Färbungen erwiesen sich als seifen- und lichtecht. Die Verküpfung muß in Übereinstimmung mit den Angaben Truttwins in verhältnismäßig stark alkalischer Lösung vorgenommen werden, um ein vorzeitiges Ausfallen der Farbstoffe zu vermeiden.

Notiz über das Trimerkapto- β -naphthol

Von

Eugen Blumenstock-Halward und Eugen Riesz

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1929)

Ausgehend vom 2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-3, 6, 8-trisulfochlorid waren am hiesigen Institut bereits verschiedene Derivate des 2-Oxytrimerkaptonaphthalins, u. zw. vornehmlich carbäthoxylierte, hergestellt worden¹. In vorliegenden Versuchen wurde nun freies 2-Oxynaphthalintrisulfochlorid reduziert, wobei aber das entsprechende 2-Oxytrimerkaptonaphthalin infolge seiner leichten Oxydierbarkeit genau so wenig rein gefaßt werden konnte, wie in der zitierten Arbeit, vielmehr analog nur in Form seines Bleisalzes abgeschieden wurde². Das 2-Oxytrimerkaptonaphthalin wurde durch sein Tripikrylderivat charakterisiert, dessen Überführung in ein einheitliches Phenoxthin bisher nicht gelang³. Schließlich wurde aus 2-Oxynaphthalintrisulfochlorid durch reduzierende Azetylierung das 2-Azetoxyltri-(azetylmerkapto)naphthalin erhalten.

Versuchsteil,

mitbearbeitet von Paul G. B u m.

Die azetonische Lösung von 5 g rohem 2-Naphthol-3, 6, 8-trisulfochlorid wurde mit 15 g Zinkstaub und portionenweise mit 10 cm³ konz. Salzsäure versetzt und nach dem Nachlassen der anfangs sehr heftigen Reaktion noch einige Minuten am Wasserbade zur Vertreibung der Hauptmenge des Azetons erwärmt, wobei Dunkelfärbung erfolgte. Das nach möglichst schnellem Filtrieren und Ausgießen in Wasser sich in gelben Flocken abscheidende Merkaptan wurde ausgeäthert, wobei sich jedoch nach einiger Zeit neuerlich ätherunlösliche Oxydationsprodukte abschieden, weshalb aus der ätherischen, mit Alkohol versetzten Lösung der Äther im Stickstoffstrom möglichst vertrieben und hierauf durch Versetzen mit Bleiazetat das orangefarbene Bleimerkaptid ausgefällt wurde. Das mit Wasser mehrmals ausgekochte Produkt gab im Vakuum, über Chlorkalzium zur Konstanz gebracht, einen Bleiwert, welcher auf die Formel $(C_{10}H_5OS_3)_2Pb_3$ eines Bleisalzes des 2-Oxytrimerkaptonaphthalins hinwies. Der zu niedrig gefundene Bleiwert ließ darauf schließen, daß auch das Bleisalz durch Oxydationsprodukte verunreinigt war, die sich nicht mehr völlig entfernen ließen.

¹ E. Blumenstock-Halward und E. Jusa, Monatsh. Chem., 50, 1928, S. 123, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 599.

² Monatsh. Chem., 50, 1928, S. 135, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 611.

³ Vgl. jedoch J. Pollak und E. Riesz, Monatsh. Chem., 50, 1928, S. 251, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 727.

0.1563 g Substanz gaben: 0.1270 g PbSO_4 .

Ber. f. $(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{OS}_3)_2\text{Pb}_3$: Pb 56.71 %.

Gef.: Pb 55.51 %.

Die nach Vertreiben des Äthers verbleibende alkoholische Lösung des Trimerkapto- β -naphthols wurde mit Pikrylchlorid unter Zusatz von etwas Natriumazetat einige Zeit erwärmt, wobei unter Dunkelfärbung der Lösung ein gelbes, in Azeton und Eisessig leicht, in Alkohol unlösliches Produkt ausfiel, das durch Lösen in Azeton und Ausfällen mit Petroläther gereinigt wurde. Die beim Erhitzen verpuffende, im Vakuum über Chlorkalzium zur Konstanz gebrachte Substanz ergab bei der Analyse Werte, die mit den für ein Tri-(pikrylmerkapt)-2-naphthol der Formel $\text{C}_{28}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3\text{S}_3$ berechneten in Übereinstimmung standen.

0.1632 g Substanz gaben 0.2293 g CO_2 , 0.0209 g H_2O

0.1300 g " " 0.1057 g BaSO_4

0.1447 g " " 18.24 cm^3 N (17°, 751 mm).

Ber. f. $\text{C}_{28}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3\text{S}_3$: C 38.47, H 1.27, S 11.02, N 14.44 %.

Gef.: C 38.32, H 1.43, S 11.17, N 14.66 %.

7 g 2-Naphthol-3,6,8-trisulfochlorid wurden allmählich in ein Gemenge von 30 g Zinkstaub, 75 g Essigsäureanhydrid, 20 g geschmolzenem Natriumazetat und 150 cm^3 Eisessig eingetragen, 4 Stunden zum Sieden erwärmt und nach neuerlicher Zugabe von 10 g Zink heiß filtriert. Nach dem Versetzen des Filtrates mit kaltem Wasser schied sich allmählich ein weißer Niederschlag ab, der, aus einem Benzol-Benzingemisch umkristallisiert, weiße Kristallbüschel vom konst. F. P. 134° lieferte. Die Verbindung konnte auch nach dem Ausfällen mit Wasser durch Ausäthern der verdünnt essigsäuren Lösung gewonnen werden.

Die Analyse der im Vakuum über Chlorkalzium zur Konstanz gebrachten Substanz ergab Werte, die auf das Vorliegen eines Azetoxyl-tri-(azetylmerkapt)-naphthalins von der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{S}_3$ hinwiesen.

4.732 mg Substanz gaben 9.144 mg CO_2 , 1.771 mg H_2O

0.1225 g " " 0.2080 g BaSO_4 .

Ber. f. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{S}_3$: C 52.90, H 3.95, S 23.56 %.

Gef.: C 52.70, H 4.19, S 23.32 %.

Studien zum Ramaneffekt

II. Das Ramanspektrum organischer Substanzen (Benzolderivate)

Von

A. Dadiou und K. W. F. Kohlrausch, korr. Mitglied d.
Akad. d. Wissensch.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Graz

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1929)

Wir berichten im folgenden über die Fortsetzung unserer, die Ramanspektren organischer Substanzen betreffenden Versuche, die sich diesmal vorwiegend auf Mono- und Biderivate des Benzols bezogen. Die Versuchsanordnung war im wesentlichen die gleiche, wie sie in der ersten Mitteilung¹ beschrieben wurde; an kleinen Abänderungen sei erwähnt, daß erstens mit etwas engerem Spektroskopspalt gearbeitet und an Stelle des früher verwendeten Flüssigkeitsgefäßes mit angeblasenen Stirnflächen nun ein Glasrohr benützt wurde, dem von der Firma Hennige (Freiburg) ebene Glasplatten mit Email bei 850° als Stirnflächen aufgekittet worden waren. Die axiale Durchsicht durch das Rohr war nun völlig schlierenfrei. Die Expositionszeit mußte in einigen Fällen verlängert werden, da sich bei der Belichtung Trübungen und Verfärbungen einstellten.

Die im weiteren gegebenen Zahlentabellen sind gleichartig angelegt wie die in der ersten Mitteilung und schließen in der fortlaufenden Numerierung an diese an; es bedeuten also wieder: ν_1 die Wellenzahlen (in cm^{-1}) der auf dem Spektrogramm gefundenen Linien, I ihre ungefähre relative Schwärzungsdichte; nach Zuordnung zu einer der erregenden Quecksilberlinien (ν_0), die (vergleiche Tab. 1) zur Abkürzung mit den Buchstaben a bis q bezeichnet wurden, ergibt $\nu_0 \mp \nu_1$ die in Wellenzahlen gemessene Ramanfrequenz ν' ; die so gefundenen Werte derselben sind jeweils am Schlusse der Tabellen zusammengestellt. Das Zahlenmaterial wird deshalb ausführlich mitgeteilt, weil die Zuordnung nicht immer eindeutig ist; bei den Monoderivaten ergab sich insofern eine kleine Erleichterung, als das tabellarische Nebeneinanderstellen der Ausgangswerte ν_1 den vergleichenden Überblick gestattet und dadurch eine gewisse Einheitlichkeit im Zuordnungsvorgang gewährleistet. Die Intensitätsschätzungen sind

¹ A. Dadiou und K. W. F. Kohlrausch, Monatsh. Chem, 52, 1929, S. 220, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II a) 138, 1929, S. 41.

nur mit großer Vorsicht aufzunehmen; die Variation der Wellenlängenempfindlichkeit der Platte, die sich auch bei derselben Marke von Emulsion zu Emulsion in der unerwartetsten Weise ändert, Färbungen der untersuchten Flüssigkeit, Schwankungen in der Leuchtstärke der Hg-Lampe u. a. m. gefährden die Vergleichbarkeit.

Benzol.

Mit dem neuen Flüssigkeitsgefäß und mit Benzol, das zweimal über Natrium destilliert worden war, wurde das Raman-spektrum neuerlich aufgenommen. Durch Kombination dieser Ergebnisse mit denen der Tab. 3 und mit denen einer Aufnahme auf einer rot-grün sensibilisierten photographischen Platte wurden die folgenden, den alten Werten gegenübergestellten Ramanfrequenzen gefunden:

Werte der Tabelle 3:

$\nu' = 605$ (4), 848 (2), 995 (10), 1183 (3), 1481 (3 br.), 1596 (3 br.), 2944 (5), 3058 (8 br.).

Neue Werte:

$\nu' = 607$ (4), 846 (2), 993 (10), 1180 (3), 1363 ($\frac{1}{2}$ br.), 1588 (3 br.), 2947 (3 br.), 3057 (5 br.).

Diese Messungen und ihr Vergleich mit den Ergebnissen anderer Beobachter sind a. a. O.² ausführlich besprochen worden.

Monochlorbenzol (Tabelle 17) (Bezeichnung „Kahlbaum“).

R. W. Wood³ klagt bei dieser Substanz über „Milchig“-werden bei Bestrahlung; wir konnten an einmal fraktioniertem

Tabelle 17.

Monochlorbenzol, C_6H_5Cl . Platte 62.

ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung
24516	10	Hg <i>i</i> [<i>k</i> —189]	23228	0	<i>e</i> +290	21784	1 br.	<i>e</i> —1154
24340	3	Hg <i>h</i> [<i>q</i> — —3048]	23130	1 br.	<i>k</i> —1575	21645	5 br.	<i>k</i> —3060
24323	1	<i>i</i> —193	22798	?	[<i>e</i> +192]	21557	$\frac{1}{2}$ br.	<i>e</i> —1381
24291	1	<i>p</i> —3062 [<i>k</i>]	22749	3	<i>f</i> —197?	21453	1 br.	<i>i</i> —3063
24226	1	<i>o</i> —3067 [<i>k</i> , <i>i</i>]	22649	1	<i>e</i> —189 [<i>g</i>]	21362	2 br.	<i>e</i> —1576
24095	00	<i>k</i> —610 [<i>l</i> , <i>i</i>]	22546	$\frac{1}{2}$?	<i>e</i> —289	19880	1	<i>e</i> —3058 [Hg]
24010	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —695	22521	3	<i>m</i> —3046?	18510	$\frac{1}{2}$	<i>c</i> +202
23700	3	<i>k</i> —1005	22521	3	<i>e</i> —417	18112	1	<i>c</i> —196
23680	1	<i>k</i> —1025	22452	00	<i>e</i> —486	18011	1	<i>c</i> —297 [Hg]
23654	$\frac{1}{2}$	} <i>k</i> —1069	22333	1	<i>e</i> —605	17896	1	<i>c</i> —412
23619	1		22256	2	<i>e</i> —682	17619	1	<i>c</i> —689 [Hg]
23555	0	<i>k</i> —1150	21946	4	<i>e</i> —992			
23517	$\frac{1}{2}$	<i>i</i> —999	21925	1	<i>e</i> —1013 [<i>f</i>]			
			21867	2	<i>e</i> —1071			
ν'	195 (3); 293 (1); 415 (2); 484 ($\frac{1}{2}$); 607 (1); 689 (2); 999 (4); 1019 (1); 1070 (1 br.); 1152 (1 br.); (1381) ($\frac{1}{2}$ br.); 1576 (2 br.); 3059 (5 br.).							

² A. Dadiou und K. W. F. Kohlrausch, Physikal. Ztschr. 30, 1929, S. 384.

³ R. W. Wood, Phil. Mag. 6, 1928, S. 729.

C₆H₅Cl nichts dergleichen bemerken. Unsere Aufnahme zeigt gegenüber der von P. Pringsheim und B. Rosen⁴ mitgeteilten beträchtlich mehr Linien; auch ihr Endergebnis, die Werte für ν' , ist gegenüber dem unserigen nicht unwesentlich verschieden.

Ihre Werte sind:

$\nu' = 191$ (3), 240 (3), 418 (3) (617) (2), (707) (3), 1000 (4), 1019 (2), 1089 (2), (1157) (2), 1580 (3), 3064 (3).

Monobrombenzol (Tabelle 18) (Bezeichnung „Kahlbaum“).

Die einmal fraktionierte Flüssigkeit zeigt nach 1 $\frac{1}{4}$ Stunden Exposition beginnende Trübung, die sich bis zum Ende, bei

Tabelle 18.

Monobrombenzol, C₆H₅Br. Pl. 72.

ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung
24516	10	Hg <i>i</i> [<i>k</i> —189]	23635	2	<i>k</i> —1070	22271	1	<i>e</i> —667
24453	0	<i>k</i> —252	23543	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1162	22211	0	?
24390	2	<i>k</i> —315	23515	$\frac{1}{2}$	<i>i</i> —1001 [<i>l</i>]	21999	0	<i>f</i> —996
24333	9	Hg <i>h</i> [<i>q</i> —3055]	23352	00	<i>k</i> —1353 [<i>i</i>]	21941	4	<i>e</i> —997
24291	2	<i>p</i> —3062	23251	2	<i>e</i> + 313	21911	2	<i>e</i> —1027
24231	2	<i>o</i> —3062	23172	5	Hg [<i>e</i> + 234]	21874	2	<i>e</i> —1064
24202	1	<i>i</i> —314	23126	3	<i>k</i> —1579 = <i>e</i> + 188	21782	1 br.	<i>e</i> —1156
24094	1	<i>k</i> —611 [<i>l</i>]	22758	3	<i>e</i> —180	21651	5 br.	<i>k</i> —3054
24034	1	<i>k</i> —671	22691	1	<i>e</i> —247	21568	$\frac{1}{2}$ br.	<i>e</i> —1370
23701	4	<i>k</i> —1004	22625	4	<i>e</i> —313	21464	$\frac{1}{2}$ br.	<i>i</i> —3052
23682	2	<i>k</i> —1023	22327	1	<i>e</i> —611 [<i>f</i>]	21368	2 br.	<i>e</i> —1570
						18123	1	<i>e</i> —185
						18006	1 br.	<i>e</i> —302
ν'	183 (3); 250 (1); 311 (4); 611 (1); 669 (1); 1001 (4); 1025 (2); 1067 (2); 1159 (1 br.); 1362 ($\frac{1}{2}$ br.); 1575 (2 br.); 3059 (5 br.).							

2 $\frac{1}{2}$ Stunden, allmählich verstärkt. Eine der gefundenen Linien bleibt ungeklärt.

Monojodbenzol (Tabelle 19) (Bezeichnung „Kahlbaum“).

Da sich bei der ersten Aufnahme herausstellte, daß bereits nach 10 Minuten Bestrahlung eine so starke Bräunung eintritt, daß eine längere Exposition zwecklos wird, wurde beim zweiten Versuch während der zweieinhalbstündigen Exposition die Flüssigkeit achtmal erneuert; das braungefärbte Jodbenzol wurde jedesmal zur Jodabscheidung mit Quecksilber geschüttelt und unter vermindertem Druck destilliert, wodurch eine fast völlige Entfärbung erzielt wurde. Trotz dieses Vorganges war die Platte unterexponiert, insbesondere natürlich im blauvioletten Teil.

⁴ P. Pringsheim und B. Rosen, Ztschr. Physik 50, 1928, S. 741.

Immerhin konnte die Zuordnung ohne besondere Schwierigkeiten durchgeführt werden.

Tabelle 19.

Monojodbenzol, C₆H₅J. Pl. 88.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24440	00	<i>k</i> —265	22780	2	<i>e</i> —158	21572	00 br.	<i>e</i> —1366
24250	00	<i>k</i> —455	22677	3	<i>e</i> —261	21475	00 br.	<i>i</i> —3041
24078	00	<i>k</i> —627	22453	00	<i>e</i> —485	21376	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —1562
23705	0	<i>k</i> —1000	22337	00	<i>e</i> —601	18150	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —158
23526	00	<i>k</i> —1179 [<i>i</i>]	22291	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —647	18042	$\frac{2}{2}$	<i>e</i> —266
23206	0	<i>e</i> +268	21943	$\frac{3}{3}$	<i>e</i> —995	17863	00	<i>e</i> —445
23131	00	<i>k</i> —1574	21781	00	<i>e</i> —1157	17704	00	<i>e</i> —604
23097	0	<i>e</i> +159	21651	2 br.	<i>k</i> —3054			
ν	158 (2); 265 (3); 462 (00); 602 (00); 637 ($\frac{1}{2}$); 998 (3); 1168 (00); (1366) (00 br.); 1568 ($\frac{1}{2}$); 3048 (2 br.).							

Phenol (Tabelle 20) (Bezeichnung „Kahlbaum“ D. A. V. 6).

Die einmal fraktionierte Substanz wurde wegen Anzeichen von Gelbfärbung während der Exposition einmal erneuert. 2³/₄ Stunden Expositionszeit, Temperatur 50°. Zwei Linien der Tabelle bleiben ungeklärt; die eine von ihnen ließe sich zwar

Tabelle 20.

Phenol, C₆H₅OH. Pl. 91.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24464	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —241	23513	$\frac{1}{2}$	<i>i</i> —1003	21830	0	<i>f</i> —1165
24335	6	Hg [= <i>q</i> —3053]	23451	1 br.	[<i>e</i> +513]?	21780	3	<i>e</i> —1158
24295	1 br.	<i>p</i> —3058	23109	2	<i>k</i> —1596	21650	6 br.	<i>k</i> —3055
24235	1 br.	<i>o</i> —3058	22703	3	<i>e</i> —235	21463	1 br.	<i>i</i> —3053
24180	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —525	22526	0	?	21345	3	<i>e</i> —1593
24092	1	<i>k</i> —613	22417	2	<i>e</i> —521	19886	2 br.	<i>e</i> —3052 [Hg]
23948	0	<i>k</i> —757	22329	2	<i>e</i> —609	18081	1	<i>e</i> —227
23900	3 br.	<i>k</i> —805 [<i>i</i>]	22225	0	<i>g</i> —814	17791	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —517
23702	4	<i>k</i> —1003	22192	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —746 [<i>f</i>]	17706	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —602
23680	2	<i>k</i> —1025	22131	5	<i>e</i> —807	17571	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —737
23633	$\frac{1}{2}$ br.	<i>k</i> —1072	21945	5	<i>e</i> —993	17506	1	<i>e</i> —802
23535	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1170	21927	3	<i>e</i> —1011			
ν	234 (2); 521 (2); 608 (2); 747 ($\frac{1}{2}$); 807 (3 br.); 1000 (5); 1018 (3); (1072) ($\frac{1}{2}$ br.); 1164 (3); 1594 (3); 3055 (5 br.).							

als antistokessche Linie *e* + 513 auffassen, jedoch steht dies erstens im Widerspruch mit unserer übrigen bisherigen Erfahrung, wonach nur bei Halogenderivaten blauverschobene Linien auftreten, und steht auch im Widerspruch damit, daß zwar die hohe Frequenz 513, nicht aber die stärkere und niedrigere Frequenz 235 antistokisch auftreten würde.

Anisol (Tabelle 21) (Bezeichnung „Kahlbaum“).

Obwohl die Flüssigkeit einmal über Holzkohle destilliert worden war, erwies sie sich im starken Licht der Hg-Lampe als

Tabelle 21.

Anisol, C₆H₅OCH₃. Pl. 89.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24516	10	Hg <i>i</i> [= <i>k</i> —189]	23491	00	<i>i</i> —1025	21920	2 br.	<i>e</i> —1018
24446	1/2 br.	<i>q</i> —2942 [<i>k</i>]	23462	3	<i>k</i> —1243	21878	2	<i>e</i> —1060
24385	1/2	<i>p</i> —2968	23411	1 br.	<i>k</i> —1294	21791	1	<i>e</i> —1147
24336	10	Hg <i>h</i> [=0—2957]	23256	2	<i>k</i> —1449	21769	3 br.	<i>e</i> —1169= = <i>k</i> —2936
24323	2 br.	<i>q</i> —3065	23111	3	<i>k</i> —1594	21701	3 br.	<i>e</i> —1237
24289	2 br.	<i>p</i> —3064 [<i>k</i>]	22739	2 br.	<i>e</i> —199	21647	6 br.	<i>k</i> —3058= = <i>e</i> —1291
24228	2 br.	<i>o</i> —3065	22680	2 br.	<i>e</i> —258	21479	1 br.	<i>e</i> —1459
24188	00	<i>k</i> —517	22505	3 br.	<i>e</i> —433	21345	4	<i>e</i> —1593
24097	1	<i>k</i> —608	22399	1/2	<i>e</i> —539	19880	2 br.	<i>e</i> —3058 [Hg]
23926	3	<i>k</i> —779	22335	2	<i>e</i> —603	17869	1	<i>e</i> —439
23705	5	<i>k</i> —1000	22164	4	<i>e</i> —774	17778	0	<i>e</i> —530
23678	2 br.	<i>k</i> —1027	22131	1/2	?	17696	0	<i>e</i> —612
23551	1	<i>k</i> —1154	22008	1/2	<i>f</i> —987	17526	1	<i>e</i> —782
23526	3 br.	<i>k</i> —1179 [<i>i</i>]	21953	6	<i>e</i> —985			
ν'	(194) (2); 258 (2); 436 (3 br.); 529 (1/2); 607 (2); 778 (4); 991 (5); 1023 (2 br.); (1060) (2); 1150 (1); 1174 (3 br.); 1240 (3 br.); (1294) (1 br.); 1454 (1 br.); 1594 (4); 2949 (3 br.); 3062 (5 br.).							

optisch nicht ganz leer. Sie gibt ein sehr linienreiches Spektrum und sehr intensive unverschobene Hg-Linien (Expositionszeit 2½ Stunden).

Benzaldehyd (Tabelle 22) (Bezeichnung „Kahlbaum“).

Die Substanz wurde vor Gebrauch einmal fraktioniert und die Füllung während der zweieinhalbstündigen Expositionszeit einmal wegen Gelbverfärbung erneuert. Entsprechend diesem gelben Stich fehlen die verschobenen Linien im unterexponierten blauvioletten Teil; trotzdem wies die Platte noch über 30 Linien auf. Eine Linie konnte nicht zugeordnet werden, die Zuordnung einer zweiten ($\nu'=642$) erscheint fraglich. Die niederste der gefundenen Ramanfrequenzen ist eine außergewöhnlich breite, bandartige Linie. Die Linie bei $\nu_1=21783$ ist gegenüber der korrespondierenden Linie $\nu_1=23538$ merklich verbreitert; daraus schließen wir, daß hier die scharfe von Hg-*e* erregte Ramanlinie $\nu'=1159$ überlagert ist von der unscharfen von Hg-*k* erregten Ramanlinie $\nu'=2922$. Daß letztere nicht auch im blauen bzw. grünen Teil des Spektrums erscheint, schieben wir einerseits auf die gelbliche Farbe der Flüssigkeit, anderseits auf die Grün-Unempfindlichkeit der Platte.

Tabelle 22.

Benzaldehyd, C_6H_5COH . Pl. 80.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
23700	2	<i>k</i> —1005	22296	1	<i>e</i> —642?	21456	$\frac{1}{2}$	<i>i</i> —3060[<i>g</i>]
23538	1	<i>k</i> —1167	22196	0	?	21405	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> —1590
23499	$1\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1206[<i>l</i>]	22115	3	<i>e</i> —823	21345	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —1593[<i>g</i>]
23309	0	<i>k</i> —1396[<i>i</i>]	22005	0	<i>f</i> —990	21296	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> —1699
23247	00	<i>k</i> —1458	21941	5	<i>e</i> —997	21244	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —1694
23107	4	<i>k</i> —1598	21839	0	<i>f</i> —1156[<i>g</i>]	19882	1	<i>e</i> —3056[<i>Hg</i>]
22729	} 2 br.	<i>e</i> —209 bis	21783	3 br.	<i>e</i> —1155[<i>k</i>]	18089	} $\frac{1}{2}$ br.	<i>c</i> —219 bis
22683		<i>e</i> —255	21742	4	<i>e</i> —1196	18002		<i>c</i> —306
22501	3	<i>e</i> —437	21651	3 br.	<i>k</i> —3054	17869	1	<i>c</i> —439
22380	0	<i>f</i> —615	21558	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —1380[<i>f</i>]	17699	$\frac{1}{2}$	<i>c</i> —609
22326	3	<i>e</i> —612	21491	0	<i>e</i> —1447	17482	$\frac{1}{2}$	<i>c</i> —826
ν'	Band von 214—280 (2); 438 (3); 612 (3); (642) (1); 824 (3); 1000 (5); 1159 (3); 1200 (4); 1388 ($\frac{1}{2}$); 1452 (0); 1594 (7); 1696 (7); (2922) (3 br.); 3057 (3 br.).							

Azetophenon (Tabelle 23) (Bezeichnung „Kahlbaum, rein“).

Da die Substanz nicht destilliert wurde, zeigte sie Untergrund, jedoch nicht so störend, daß der Versuch hätte wiederholt werden müssen.

Tabelle 23.

Azetophenon, $C_6H_5COCH_3$. Pl. 76.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24334	6	<i>Hg</i> [= <i>q</i> —3054]	23487	0	<i>i</i> —1029	21869	4	<i>e</i> —1069
24228	0	<i>o</i> —3065	23436	4	<i>k</i> —1269	21788	4 br.	<i>k</i> —2917[<i>e</i>]
24091	2	<i>k</i> —614[<i>l</i>]	23252	$\frac{1}{2}$	<i>i</i> —1264	21680	3	<i>e</i> —1258
23977	2	<i>k</i> —728	23213	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1492	21641	4 br.	<i>k</i> —3064
23781	0	<i>i</i> —735	23105	7	<i>k</i> —1600	21520	0	<i>f</i> —1475
23755	$\frac{1}{3}$?	22582	1	?	21457	$\frac{1}{2}$	<i>i</i> —3059[<i>e</i>]
23701	5	<i>k</i> —1004	22323	3	<i>e</i> —615	21345	5	<i>e</i> —1593
23675	2	<i>k</i> —1030	22273	0	<i>f</i> —722	21260	5	<i>e</i> —1678
23625	3	<i>k</i> —1080	22212	3	<i>e</i> —726	19998	1	<i>e</i> —2940
23545	1	<i>k</i> —1160	21941	5	<i>e</i> —997	19875	3 br.	<i>e</i> —3063
23517	1	<i>i</i> —999	21918	3	<i>e</i> —1020			
ν'	614 (3); 727 (3); 1000 (5); 1026 (3); 1075 (4); (1160) (1); 1264 (3); 1483 ($\frac{1}{2}$); 1596 (6); (1678) (5); 2928 (3 br.); 3064 (4 br.).							

Anilin (Tabelle 24)

(Bezeichnung „Kahlbaum, für analytische Zwecke“).

Wegen der starken Bräunung unter dem Einfluß der Belichtung gelang es erst nach mehrfachen Versuchen, eine wenigstens einigermaßen brauchbare Aufnahme zu erzielen. Bei der

endgültigen Aufnahme wurde die Füllung alle 15 Minuten erneuert; die entnommene braungefärbte Flüssigkeit wurde durch Destillation entfärbt. Trotz dieses Vorgehens ist die ganze Platte

Tabelle 24.

Anilin, $C_6H_5NH_2$. Pl. 83.[illegible]

unterexponiert und die Linien im violetten Teil fehlen ganz. Die Messung der manchmal sehr schwachen Linien auf der Platte wird durch indirekte Beleuchtung (die Linien erscheinen dann hell auf dunklem Untergrund) etwas erleichtert, ist aber unsicherer als gewöhnlich.

Nitrobenzol (Tabelle 25)

(Bezeichnung „Detag, destilliert, hell“).

Da Nitrobenzol schwach gelb gefärbt ist und diese Färbung auch durch zweimalige Vakuumdestillation nicht zum Verschwinden gebracht werden konnte, so war von vornherein die Hoffnung auf einen guten Erfolg nicht sehr groß. In der Tat

Tabelle 25.

Nitrobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. Pl. 87 und 90.

[illegible]

Tabelle 22.

Benzaldehyd, C₆H₅COH. Pl. 80.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
23700	2	<i>k</i> —1005	22296	1	<i>e</i> —642?	21456	$\frac{1}{2}$	<i>i</i> —3060[<i>g</i>]
23538	1	<i>k</i> —1167	22196	0	?	21405	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> —1590
23499	$1\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1206[<i>l</i>]	22115	3	<i>e</i> —823	21345	7	<i>e</i> —1593[<i>g</i>]
23309	0	<i>k</i> —1396[<i>i</i>]	22005	0	<i>f</i> —990	21296	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> —1699
23247	00	<i>k</i> —1458	21941	5	<i>e</i> —997	21244	7	<i>e</i> —1694
23107	4	<i>k</i> —1598	21839	0	<i>f</i> —1156[<i>g</i>]	19882	1	<i>e</i> —3056[Hg]
22729	} 2 br.	<i>e</i> —209 bis	21783	3 br.	<i>e</i> —1155[<i>k</i>]	18089	} $\frac{1}{2}$ br.	<i>e</i> —219 bis
22683		<i>e</i> —255	21742	4	<i>e</i> —1196	18002		<i>e</i> —306
22501	3	<i>e</i> —437	21651	3 br.	<i>k</i> —3054	17869	1	<i>e</i> —439
22380	0	<i>f</i> —615	21558	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —1380[<i>f</i>]	17699	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —609
22326	3	<i>e</i> —612	21491	0	<i>e</i> —1447	17482	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —826
ν	Band von 214—280 (2); 438 (3); 612 (3); (642) (1); 824 (3); 1000 (5); 1159 (3); 1200 (4); 1388 ($\frac{1}{2}$); 1452 (0); 1594 (7); 1696 (7); (2922) (3 br.); 3057 (3 br.).							

Azetophenon (Tabelle 23) (Bezeichnung „Kahlbaum, rein“).

Da die Substanz nicht destilliert wurde, zeigte sie Untergrund, jedoch nicht so störend, daß der Versuch hätte wiederholt werden müssen.

Tabelle 23.

Azetophenon, C₆H₅COCH₃. Pl. 76.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24334	6	Hg [= <i>q</i> —3054]	23487	0	<i>i</i> —1029	21869	4	<i>e</i> —1069
24228	0	<i>o</i> —3065	23436	4	<i>k</i> —1269	21788	4 br.	<i>k</i> —2917[<i>e</i>]
24091	2	<i>k</i> —614[<i>l</i>]	23252	$\frac{1}{2}$	<i>i</i> —1264	21680	3	<i>e</i> —1258
23977	2	<i>k</i> —728	23213	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1492	21641	4 br.	<i>k</i> —3064
23781	0	<i>i</i> —735	23105	7	<i>k</i> —1600	21520	0	<i>f</i> —1475
23755	$\frac{1}{2}$?	22582	1	?	21457	$\frac{1}{2}$	<i>i</i> —3059[<i>e</i>]
23701	5	<i>k</i> —1004	22323	3	<i>e</i> —615	21345	5	<i>e</i> —1593
23675	2	<i>k</i> —1030	22273	0	<i>f</i> —722	21260	5	<i>e</i> —1678
23625	3	<i>k</i> —1080	22212	3	<i>e</i> —726	19998	1	<i>e</i> —2940
23545	1	<i>k</i> —1160	21941	5	<i>e</i> —997	19875	3 br.	<i>e</i> —3063
23517	1	<i>i</i> —999	21918	3	<i>e</i> —1020			
ν	614 (3); 727 (3); 1000 (5); 1026 (3); 1075 (4); (1160) (1); 1264 (3); 1483 ($\frac{1}{2}$); 1596 (6); (1678) (5); 2928 (3 br.); 3064 (4 br.).							

Anilin (Tabelle 24)

(Bezeichnung „Kahlbaum, für analytische Zwecke“).

Wegen der starken Bräunung unter dem Einfluß der Belichtung gelang es erst nach mehrfachen Versuchen, eine wenigstens einigermaßen brauchbare Aufnahme zu erzielen. Bei der

endgültigen Aufnahme wurde die Füllung alle 15 Minuten erneuert; die entnommene braungefärbte Flüssigkeit wurde durch Destillation entfärbt. Trotz dieses Vorgehens ist die ganze Platte

Tabelle 24.

Anilin, $C_6H_5NH_2$. Pl. 83.

[illegible]

unterexponiert und die Linien im violetten Teil fehlen ganz. Die Messung der manchmal sehr schwachen Linien auf der Platte wird durch indirekte Beleuchtung (die Linien erscheinen dann hell auf dunklem Untergrund) etwas erleichtert, ist aber unsicherer als gewöhnlich.

Nitrobenzol (Tabelle 25)

(Bezeichnung „Detag, destilliert, hell“).

Da Nitrobenzol schwach gelb gefärbt ist und diese Färbung auch durch zweimalige Vakuumdestillation nicht zum Verschwinden gebracht werden konnte, so war von vornherein die Hoffnung auf einen guten Erfolg nicht sehr groß. In der Tat

Tabelle 25.

Nitrobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. Pl. 87 und 90.

[illegible]

kamen auch nach $4\frac{1}{2}$ Stunden Exposition die Linien jenseits des blauen Hg-Triplets nicht heraus; dafür erwies sich aber die Platte im grüngelben Teil linienreicher, als erwartet worden war, so daß die Zuordnungsmöglichkeit doch einigermaßen gegeben war. Trotzdem sind viele verschobene Linien nur einmal vorhanden und konnten nur nach Analogie zu den anderen Monoderivaten zugeordnet werden. Einmal mußte die Füllung wegen anscheinender Vertiefung der Gelbfärbung erneuert werden.

o-Dichlorbenzol (Tabelle 26)

(Bezeichnung „Kahlbaum, gereinigt“).

Beim ersten Versuch entstand in der über Holzkohle destillierten Flüssigkeit bei der Belichtung so starke Trübung, daß die Exposition nach $1\frac{1}{4}$ Stunden als aussichtslos abgebrochen

Tabelle 26.

o-Dichlorbenzol, $C_6H_4Cl_2$. Pl. 64 und 84.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24552	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —153	23480	$\frac{1}{2}$	<i>i</i> —1036	22192	3	<i>e</i> —746
24405	00	<i>k</i> —300	23426	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> +488	22003	00	<i>g</i> —1036
24374	00	<i>k</i> —331	23269	0	<i>e</i> +331	21906	3	<i>e</i> —1032
24322	2 br.	<i>q</i> —3066 [<i>i</i>]	23230	0	<i>e</i> +292	21837	1	<i>e</i> —1101
24285	2 br.	<i>p</i> —3068 [<i>k</i>]	23173	3	Hg[= <i>e</i> +235]	21815	1	<i>e</i> —1123
24240	1 br.	<i>k</i> —465	23130	3	<i>k</i> —1575	21642	7 br.	<i>k</i> —3063
24224	2 br.	<i>o</i> —3069	23092	2	<i>e</i> +154	21565	$\frac{1}{2}$ br.	<i>e</i> —1373
24085	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —620	22788	4	<i>e</i> —150	21451	$\frac{1}{2}$ br.	<i>i</i> —3065
24048	1	<i>k</i> —657 [<i>i</i>]	22741	2	<i>e</i> —197	21370	4	<i>e</i> —1568
23964	1	<i>k</i> —741	22700	2	<i>e</i> —238	19875	3 br.	<i>e</i> —3063
23663	3	<i>k</i> —1042	32643	0	<i>e</i> —295	18158	1	<i>c</i> —150
23633	$\frac{1}{2}$?	22611	2	<i>e</i> —327	18070	$\frac{1}{2}$	<i>c</i> —238
23597	1	<i>k</i> —1108	22517	2	<i>e</i> —421	17997	$\frac{1}{2}$ br. {	<i>c</i> —295
23575	1	<i>k</i> —1130	22466	3 br.	<i>e</i> —472			<i>c</i> —327
23547	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1158	22315	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —623	17837	$\frac{1}{2}$	<i>c</i> —471
23534	$\frac{1}{2}$?	22283	3	<i>e</i> —655			
ν	152 (3); (196) (2); 238 (2); 295 (0); 329 (2); (421) (2); 474 (1 br.); 622 ($\frac{1}{2}$); 656 (3); 744 (3); 1037 (3); 1105 (1); 1126 (1); 1158 ($\frac{1}{2}$); (1373) ($\frac{1}{2}$ br.); 1569 (3); 3066 (5 br.)							

wurde. Durch Stehen klärte sich die getrübe Flüssigkeit freiwillig und gab nach nochmaliger Destillation auch bei zweieinhalbstündiger Exposition nicht die Spur einer Trübung. Zwei von den 46 verschobenen Spektrallinien des Spektrogramms konnten nicht zugeordnet werden.

p-Dichlorbenzol (Tabelle 27) (Bezeichnung „Kahlbaum“).

Trotz vorhergehender Destillation stellte sich bei der Belichtung Trübung und Braunfärbung ein, so daß die Exposition nach 2 Stunden abgebrochen wurde; im blauvioletten Teil der Platte sind die Linien nur sehr schwach vertreten. Da *p*-Dichlor-

Tabelle 27.

p-Dichlorbenzol, $C_6H_4Cl_2$. Pl. 85.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24411	00	<i>k</i> —294	23413	00	<i>i</i> —1103	21839	3	<i>e</i> —1099
24380	00	<i>k</i> —325	23267	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> +329	21779	0	<i>e</i> —1159
24325	$\frac{1}{2}$	<i>q</i> —3063	23232	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> +294	21645	3 br.	<i>k</i> —3060
24289	0 br.	<i>p</i> —3064	23131	2	<i>k</i> —1574	21571	0 br.	<i>e</i> —1367
24230	0 br.	<i>o</i> —3063[<i>i</i>]	22795	1	<i>e</i> —143	21456	0 br.	<i>i</i> —3060
24078	0	<i>k</i> —627	22642	1	<i>e</i> —296	21369	3 br.	<i>e</i> —1569
24017	00	<i>k</i> —688	22614	2	<i>e</i> —324	19882	1	<i>e</i> —3056[<i>Hg</i>]
23965	1	<i>k</i> —740	22318	1	<i>e</i> —620	18012	1	<i>e</i> —296
23633	0 br.	<i>k</i> —1072	22255	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —683	17976	1	<i>e</i> —332
23598	2	<i>k</i> —1107	22200	3	<i>e</i> —738	17558	1	<i>e</i> —750
23551	0	<i>k</i> —1154	21870	1	<i>e</i> —1068			
ν	(143) (1); 295 (1); 328 (2); 623 (1); 685 ($\frac{1}{2}$); 743 (3); 1070 (1); 1103 (3); 1156 (0); (1367) (0 br.); 1572 (3 br.); 3061 (3 br.).							

benzol bei Zimmertemperatur fest ist, wurde die Aufnahme bei 65° gemacht, indem durch das das Versuchsgefäß umhüllende Mantelrohr entsprechend vorgewärmtes Wasser getrieben wurde.

o-Xylol (Tabelle 28) (Bezeichnung „Kahlbaum“).

Die Vorbehandlung bestand in einmaliger Destillation über Natrium. Eine Linie bleibt ungeklärt.

Tabelle 28.

o-Xylol, $C_6H_4(CH_3)_2$. Pl. 54.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24473	2	<i>q</i> —2915	23479	3	<i>k</i> —1226	21722	3	<i>e</i> —1216
24444	2	<i>p</i> —2909[<i>k</i>]	23320	2	<i>k</i> —1385[<i>i</i>]	21665	4 br.	<i>k</i> —3040[<i>g</i>]
24371	2	<i>o</i> —2922[<i>l</i>]	23252	1	<i>k</i> —1453	21565	2 br.	<i>e</i> —1373[<i>f</i>]
24343	2	<i>q</i> —3045	22759	4	<i>e</i> —179	21492	2	<i>e</i> —1446[<i>i</i>]
24312	2	<i>p</i> —3041	22682	3	<i>e</i> —256[<i>m</i>]	21344	3 br.	<i>e</i> —1594
24247	$\frac{1}{2}$	<i>o</i> —3046	22435	2	<i>e</i> —503	20023	1 br.	<i>e</i> —2915
24204	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —501[<i>m</i>]	22360	3	<i>e</i> —578	19895	1	<i>e</i> —3043[<i>Hg</i>]
24127	1	<i>k</i> —578	22257	00	<i>f</i> —738	18134	1	<i>e</i> —174
23974	3	<i>k</i> —731[<i>m</i>]	22204	5	<i>e</i> —734	18059	1	<i>e</i> —249
23773	$\frac{1}{2}$	<i>i</i> —743	22137	00	?	17801	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —507
23715	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —990	21945	2 br.	<i>e</i> —993[<i>f</i>]	17732	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —576
23649	2	<i>k</i> —1056[<i>l</i>]	21891	3	<i>e</i> —1047[<i>g</i>]	17581	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —727
23542	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1163[<i>l</i>]	21785	4 br.	<i>k</i> —2920[<i>e, f</i>]			
ν	177 (3); 252 (3); 504 (2); 577 (3); 736 (5); 992 (2 br.); 1052 (3); (1163) ($\frac{1}{2}$); 1221 (3); 1379 (2); 1450 (2); (1594) (3 br.); 2916 (4 br.); 3043 (4 br.).							

p-Xylol (Tabelle 29) (Bezeichnung „Kahlbaum“).

Die Substanz wurde gleichfalls vor der Belichtung einmal über Na destilliert. Eine sehr schwache Linie konnte nicht zuge-

Tabelle 29.

p-Xylol, $C_6H_4(CH_3)_2$. Pl. 55.

[illegible]

ordnet werden. P. Pringsheim und B. Rosen (l. c.) geben in einer Anmerkung folgende Ramanlinien für *p*-Xylol an:

$\nu = (179), 313, 458, (538), 823, 1192, (1369), (1447), (1611), 2915, 3050 \text{ cm}^{-1}$; maximale Intensität bei 823. Die Unterschiede gegen die Angaben der Tab. 29 sind nicht unwesentlich.

m-Xylol (Tabelle 30) (Bezeichnung „Kahlbaum, reinst“).

Zweimalige Destillation über Natrium; zwei Linien konnten nicht zugeordnet werden.

Tabelle 30.

m-Xylol, $C_6H_4(CH_3)_2$. Pl. 52.

ν'_1	I	Zuordnung	ν'_1	I	Zuordnung	ν'_1	I	Zuordnung
24472	3	$q-2916 [k]$	23363	2	$k-1342$	21795	4	$k-2910$
24433	2	$p-2920$	23326	2	$k-1379 [h, l]$	21678	4	$k-3027$
24371	2	$o-2922$	23267	$\frac{1}{2}$ br.	$k-1438$	21568	2 br.	$e-1370$
24333	7	Hg [$q-3055$]	23221	$\frac{1}{2}$?	21491	1 br.	$e-1447$
24299	2	$p-3054$	22715	3 br.	$e-223$	21341	2 br.	$e-1597$
24247	1 br.	$o-3046$	22663	1	$m-2929$	20150	1	$f-2845$
24175	1 br.	$k-530$	22631	$\frac{1}{2}$	$e-307$	20091	0	$e-2847$
24074	0 s.br.	?	22413	3 br.	$e-525$	20024	1 br.	$e-2914$
23981	2	$k-724 [i]$	22214	4	$e-724$	19900	1 br.	$e-3038 [\text{Hg}]$
23886	0 br.	$k-819$	22120	2 br.	$e-819$	18095	1	$c-213$
23798	00 br.	$i-718 [h]$	22055	0	$l-3043$	17780	1	$c-528$
23697	3	$k-1008 [i]$	21940	4	$e-998$			
23510	0 s.br.	$i-1006 [h]$	21851	1	$k-2854$			

ν'	218 (3); (307) ($\frac{1}{2}$); 528 (3 br.); 724 (4 br.); 819 (1 br.); 1004 (4); (1342) (2); 1374 (2); 1443 (1 br.); (1597) (2); 2849 (1); 2917 (4); 3042 (4 br.).
--------	--

Xylolgemisch (Tabelle 31)

(Bezeichnung „Kahlbaum D. A. V. 6“).

Zum Vergleich mit den Angaben von C. E. Bleeker⁵, dessen errechnete Ramanfrequenzen nicht alle durch die in den Tabellen 28—30 vorkommenden Linien der drei Xylolisomeren zusammengestellt werden können, wurde auch ein Xylolgemisch aufgenommen. Nach zweimaliger Destillation über Natrium ergab sich das in Tab. 31 wiedergegebene Zahlenmaterial; einen Vergleich der daraus abgeleiteten Ramanfrequenzen mit den Angaben Bleekers und die Zuordnung zu den einzelnen Isomeren gibt die folgende Zahlenzusammenstellung:

Bleeker	33	81	—	—	539	—	732	837	1010	1058
Eigene Messung.	—	—	228	312	535	580	729	825	1007	1044
Zugehörigkeit. .	?	?	<i>m</i>	<i>m, p</i>	<i>m</i>	<i>o</i>	<i>m, o</i>	<i>p, m</i>	<i>m</i>	<i>o</i>
Bleeker.	1108	1260	1382	1464	1546	—	—	1614	—	—
Eigene Messung.	—	1251	1373	1447	—	1597	—	—	2863	—
Zugehörigkeit. .	?	?	<i>m, p, o</i>	<i>m, p, o</i>	?	<i>m, o</i>	<i>p</i>	<i>m, p</i>	—	—
Bleeker.	2923	3057	—	—	—	—	—	—	—	—
Eigene Messung.	2917	3048	—	—	—	—	—	—	—	—
Zugehörigkeit. .	<i>m, p, o</i>	<i>m, p, o</i>	—	—	—	—	—	—	—	—

Bleeker findet also fünf Frequenzen (33, 81, 1108, 1260, 1546), die in keinem der drei Isomeren vorkommen; davon findet sich 1260 auch als einzige ungedeckte Linie in unserem Xylol-

Tabelle 31.

Xylolgemisch, $C_6H_4(CH_3)_2$. Pl. 47.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24472	4 br.	<i>q</i> —2916 [<i>k</i>]	23483	1	<i>i</i> —1033	21889	2	<i>e</i> —1049
24436	3 br.	<i>p</i> —2917	23456	3	<i>k</i> —1249	21842	3	<i>k</i> —2863
24371	3 br.	<i>o</i> —2922 [<i>k</i>]	23325	5	<i>k</i> —1380	21787	6	<i>k</i> —2918
24335	8	Hg [= <i>q</i> — —3053]	23253	2	<i>k</i> —1452	21742	3	<i>f</i> —1253
24305	3 br.	<i>p</i> —3048	22710	3	<i>e</i> —228	21674	5 br.	<i>k</i> —3031 [<i>e</i>]
24244	2 br.	<i>o</i> —3049	22626	1	<i>e</i> —312	21572	4	<i>e</i> —1366
24170	1	<i>k</i> —535	22540	00	<i>m</i> —3052	21496	3 br.	<i>e</i> —1442
24122	1	<i>k</i> —583	22483	1	<i>f</i> —512 [<i>g</i>]	21341	3 br.	<i>e</i> —1597
23977	4 br.	<i>k</i> —728	22408	3	<i>e</i> —530}	20079	0	<i>e</i> —2859 [Hg]
23937	0	<i>h</i> —579	22398	3	<i>e</i> —540}	20023	1	<i>e</i> —2915
23878	2	<i>k</i> —827	22359	2	<i>e</i> —579	19897	1	<i>e</i> —3041 [Hg]
23790	0	<i>i</i> —726	22287	1/2 br.	<i>f</i> —708 [<i>g</i>]	18105	00	<i>c</i> —203
23702	5	<i>k</i> —1003	22209	5	<i>e</i> —729			
23650	2	<i>k</i> —1055	22115	3 br.	<i>e</i> —823			
23499	1 br.	<i>i</i> —1017	21936	4	<i>e</i> —1002			
ν	228 (3); (312) (1); 535 (3 dopp.); 580 (2); 729 (5 br.); 825 (3 br.); 1007 (4); 1044 (2); 1251 (3); 1373 (4); 1447 (4); (1597) (4); (2863) (3); 2917 (5 br.); 3048 (4 br.).							

⁵ C. E. Bleeker, Ztschr. Phys. 50, 1928, S. 781.

gemisch. Ob hierfür Verunreinigungen des Gemisches (etwa durch Mesitylen) oder Zuordnungsfehler verantwortlich zu machen sind, läßt sich derzeit kaum entscheiden.

In Ergänzung zu den obigen Angaben seien noch die Ergebnisse zweier Versuche mitgeteilt, die nur in losem Zusammenhang mit der übrigen Beobachtungsreihe stehen. Nämlich einerseits das Ramanspektrum von Methyläthylketon, dessen Eigenschaften wegen der enthaltenen Doppelbindung $C=O$ und wegen des Vergleiches mit den bereits bekannten Ketonen [Azeton (Tab. 5), Azetophenon (Tab. 23)] sowie mit Benzaldehyd (Tab. 22) interessieren. Andererseits Naphthalin, das als Beispiel für ein kondensiertes Ringsystem und für die Möglichkeit, das Ramanspektrum einer festen Substanz in Lösung zu bestimmen, dienen soll.

Methyläthylketon (Tab. 32) (Bezeichnung „Kahlbaum“).

Die Substanz wurde einmal fraktioniert und gab bei $2\frac{1}{2}$ Stunden Exposition das in Tab. 32 zusammengestellte Spektrum.

Tabelle 32.

Methyläthylketon, $CH_3COC_2H_5$. Pl. 73 und 75.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24469	2	<i>q</i> —2919	23655	00 ?	<i>l</i> —1443 ?	22125	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —813 [<i>l</i>]
24453	0	<i>p</i> —2900	23636	0	<i>k</i> —1069	21787	4 br.	<i>k</i> —2918
24412	1	<i>q</i> —2976	23366	0	<i>k</i> —1339	21735	3 br.	<i>k</i> —2970
24369	1	<i>o</i> —2924	23288	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1417	21602	2 br.	<i>e</i> —1336 [<i>i</i>]
24313	00	<i>k</i> —392	23257	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1448	21526	2 br.	<i>e</i> —1412
24124	00	<i>k</i> —581	22692	00 br.	<i>m</i> —2900	21495	2 br.	<i>e</i> —1443
23948	1	<i>k</i> —757	22539	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —399	21228	2	<i>e</i> —1710
23894	00	<i>k</i> —811	22361	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —577	20019	1 br.	<i>e</i> —2919
23757	0	<i>i</i> —759	22183	$\frac{2}{2}$	<i>e</i> —755 [<i>l</i>]			
ν'			369 ($\frac{1}{2}$); 579 ($\frac{1}{2}$); 757 (2); 812 ($\frac{1}{2}$); (1069) (0); 1337 (2 br.); 1414 (2 br.); 1445 (2 br.); (1710) (2); 2913 (4 br.); 2973 (3 br.).					

Naphthalin (Tabelle 33)

(Bezeichnung „Naphthalin, für kalorimetrische Bestimmung“).

Naphthalin wurde bei etwa 50° in Tetrachlorkohlenstoff gelöst (200 g CCl_4 + 100 g N), die Lösung im Heißwassertrichter filtriert, in das vom Mantelgefäß mit durchlaufendem Heißwasser umhüllte Versuchsgefäß eingefüllt und die Füllung während der zweieinhalbstündigen Exposition zweimal wegen Braunfärbung erneuert. Es ergab sich ein Spektrum mit 42 verschobenen Linien, aus welchen sich ohne Zuordnungsschwierigkeiten einerseits die bereits bekannten Ramanfrequenzen des CCl_4 , andererseits als überbleibende neue Frequenzen die des

Tabelle 33.

Naphthalin ($C_{10}H_8$) + Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4).
Pl. 66 und 79.

ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung
24393	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —312	23290	00	<i>k</i> —1415	21703	0	<i>e</i> —1235
24335	8	Hg [= <i>q</i> — —3053]	23253	2	<i>e</i> +315	21655	1 br.	<i>k</i> —3050 [<i>g</i>]
24300	$\frac{1}{2}$	<i>p</i> —3053 [<i>i</i>]	23133	2	<i>k</i> —1572 [<i>i</i>]	21564	3	<i>e</i> —1374
24247	$\frac{1}{2}$ br.	<i>o</i> —3046 [<i>k</i>]	22777	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> —218	21528	0	<i>e</i> —1410
24199	1	<i>k</i> —506 [<i>i</i>]	22725	3	<i>e</i> —213 [<i>g</i>]	21483	0	<i>i</i> —3033
24141	0 br.	<i>k</i> —564 [Hg]	22629	2	<i>e</i> —309	21364	3	<i>e</i> —1574
24006	00	<i>i</i> —510 [<i>m</i>]	22549	00	<i>m</i> —3043 [<i>f</i>]	19884	2	<i>c</i> —3054
23951	2	<i>k</i> —754	22487	2	<i>e</i> —451	18101	00	<i>c</i> —207
23900	00	<i>i</i> —616	22437	2	<i>e</i> —501	17859	$\frac{1}{2}$	<i>c</i> —449
23766	00 br.	<i>k</i> —939 [<i>i</i>]	22368	0	<i>e</i> —570	17743	0	<i>c</i> —565
23678	2	<i>k</i> —1027	22331	0	<i>e</i> —607	17700	0	<i>c</i> —608
23564	0	<i>k</i> —1141	22183	2	<i>c</i> —755	17556	$\frac{1}{2}$	<i>c</i> —752
23450	0	<i>k</i> —1255	22005	0	<i>e</i> —933			
23390	00	<i>e</i> +452	21920	2	<i>e</i> —1018			
23324	5	<i>k</i> —1381	21794	0	<i>e</i> —1144			
ν' CCl_4 : 213 (2); 312 (2); 452 (2); 754 (2). $C_{10}H_8$: 505 (2); 610 (0); 936 (0); 1023 (2); 1142 (0); 1245 (0); 1377 (4); 1412 (0); 1573 (3); 3046 (1 br.).								

Naphthalins ergaben. Die für das Benzol und seine Monoderivate so charakteristischen Frequenzen bei rund 600, 1000, 1600, 3050 sind hier merklich zurückgetreten gegen die Frequenz $\nu = 1377$, die in Benzol nur schwach, bei Toluol kräftiger, bei Xylol stark ausgebildet ist.

Diskussion der Ergebnisse.

Die Resultate der in den Tabellen 17 bis 33 niedergelegten Beobachtungen sind wieder so wie in der ersten Mitteilung (l. c.) in graphischer Darstellung (Fig. 1) zusammengefaßt. In den einzelnen Zeilen dieser Figur, die den zugehörigen Tabellen entsprechend numeriert sind, sind neben dem Namen der Substanz die Wellenzahlen ν' der Ramanlinien aufgetragen; in den die ungefähre Intensität darstellenden Linienhöhen sind Werte unter 1 und ober 5 nicht mehr unterschieden. Zu Vergleichszwecken sind die Daten für Benzol und Toluol gleichfalls eingezeichnet; Kopien der Photogramme für einzelne dieser Ramanspektren haben wir an anderer Stelle (Physikal. Ztschr. l. c.) veröffentlicht.

Beim Anblick von Fig. 1 fällt außer der bereits in Mitteilung I konstatierten Linienlücke zwischen 1800 und 2800 zunächst auf, daß die meisten der in reinem Benzol vorhandenen Frequenzen sich in den Mono-, zum Teil auch in den Biderivaten mit nur geringen Abweichungen wiederholen. Diese Linien sind

gemisch. Ob hierfür Verunreinigungen des Gemisches (etwa durch Mesitylen) oder Zuordnungsfehler verantwortlich zu machen sind, läßt sich derzeit kaum entscheiden.

In Ergänzung zu den obigen Angaben seien noch die Ergebnisse zweier Versuche mitgeteilt, die nur in losem Zusammenhang mit der übrigen Beobachtungsreihe stehen. Nämlich einerseits das Ramanspektrum von Methyläthylketon, dessen Eigenschaften wegen der enthaltenen Doppelbindung $C=O$ und wegen des Vergleiches mit den bereits bekannten Ketonen [Azeton (Tab. 5), Azetophenon (Tab. 23)] sowie mit Benzaldehyd (Tab. 22) interessieren. Andererseits Naphthalin, das als Beispiel für ein kondensiertes Ringsystem und für die Möglichkeit, das Ramanspektrum einer festen Substanz in Lösung zu bestimmen, dienen soll.

Methyläthylketon (Tab. 32) (Bezeichnung „Kahlbaum“).

Die Substanz wurde einmal fraktioniert und gab bei $2\frac{1}{2}$ Stunden Exposition das in Tab. 32 zusammengestellte Spektrum.

Tabelle 32.

Methyläthylketon, $CH_3COC_2H_5$. Pl. 73 und 75.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24469	2	<i>q</i> —2919	23655	00 ?	<i>l</i> —1443 ?	22125	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —813 [<i>l</i>]
24453	0	<i>p</i> —2900	23636	0	<i>k</i> —1069	21787	4 br.	<i>k</i> —2918
24412	1	<i>q</i> —2976	23366	0	<i>k</i> —1339	21735	3 br.	<i>k</i> —2970
24369	1	<i>o</i> —2924	23288	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1417	21602	2 br.	<i>e</i> —1336 [<i>i</i>]
24313	00	<i>k</i> —392	23257	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1448	21526	2 br.	<i>e</i> —1412
24124	00	<i>k</i> —581	22692	00 br.	<i>m</i> —2900	21495	2 br.	<i>e</i> —1443
23948	1	<i>k</i> —757	22539	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —399	21228	2	<i>e</i> —1710
23894	00	<i>k</i> —811	22361	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —577	20019	1 br.	<i>e</i> —2919
23757	0	<i>i</i> —759	22183	2	<i>e</i> —755 [<i>l</i>]			
ν'	369 ($\frac{1}{2}$); 579 ($\frac{1}{2}$); 757 (2); 812 ($\frac{1}{2}$); (1069) (0); 1337 (2 br.); 1414 (2 br.); 1445 (2 br.); (1710) (2); 2913 (4 br.); 2973 (3 br.).							

Naphthalin (Tabelle 33)

(Bezeichnung „Naphthalin, für kalorimetrische Bestimmung“).

Naphthalin wurde bei etwa 50° in Tetrachlorkohlenstoff gelöst (200 g CCl_4 + 100 g N), die Lösung im Heißwassertrichter filtriert, in das vom Mantelgefäß mit durchlaufendem Heißwasser umhüllte Versuchsgefäß eingefüllt und die Füllung während der zweieinhalbstündigen Exposition zweimal wegen Braunfärbung erneuert. Es ergab sich ein Spektrum mit 42 verschobenen Linien, aus welchen sich ohne Zuordnungsschwierigkeiten einerseits die bereits bekannten Ramanfrequenzen des CCl_4 , andererseits als überbleibende neue Frequenzen die des

Tabelle 33.
Naphthalin (C₁₀H₈) + Tetrachlorkohlenstoff (CCl₄).
Pl. 66 und 79.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24393	1/2	k-312	23290	00	k-1415	21703	0	e-1235
24335	8	Hg = q - -3053]	23253	2	e+315	21655	1 br.	k-3050 [g]
24300	1/2	p-3053 [i]	23133	2	k-1572 [i]	21564	3	e-1374
24247	1/2 br.	o-3046 [k]	22777	1/2	f-218	21528	0	e-1410
24199	1	k-506 [i]	22725	3	e-213 [g]	21483	0	i-3033
24141	0 br.	k-564 [Hg]	22629	2	e-309	21364	3	e-1574
24006	00	i-510 [m]	22549	00	m-3043 [f]	19884	2	c-3054
23951	2	k-754	22487	2	e-451	18101	00	c-207
23900	00	i-616	22437	2	e-501	17859	1/2	c-449
23766	00 br.	k-939 [i]	22368	0	e-570	17743	0	c-565
23678	2	k-1027	22331	0	e-607	17700	0	c-608
23564	0	k-1141	22183	2	c-755	17556	1/2	c-752
23450	0	k-1255	22005	0	e-933			
23390	00	e+452	21920	2	e-1018			
23324	5	k-1381	21794	0	e-1144			
ν' CCl ₄ : 213 (2); 312 (2); 452 (2); 754 (2). C ₁₀ H ₈ : 505 (2); 610 (0); 936 (0); 1023 (2); 1142 (0); 1245 (0); 1377 (4); 1412 (0); 1573 (3); 3046 (1 br.).								

Naphthalins ergaben. Die für das Benzol und seine Mono-
derivate so charakteristischen Frequenzen bei rund 600, 1000,
1600, 3050 sind hier merklich zurückgetreten gegen die Frequenz
 $\nu = 1377$, die in Benzol nur schwach, bei Toluol kräftiger, bei
Xylol stark ausgebildet ist.

Diskussion der Ergebnisse.

Die Resultate der in den Tabellen 17 bis 33 niedergelegten
Beobachtungen sind wieder so wie in der ersten Mitteilung (l. c.)
in graphischer Darstellung (Fig.1) zusammengefaßt. In den
einzelnen Zeilen dieser Figur, die den zugehörigen Tabellen ent-
sprechend numeriert sind, sind neben dem Namen der Sub-
stanz die Wellenzahlen ν' der Ramanlinien aufgetragen; in
den die ungefähre Intensität darstellenden Linienhöhen sind
Werte unter 1 und ober 5 nicht mehr unterschieden. Zu Ver-
gleichszwecken sind die Daten für Benzol und Toluol gleichfalls
eingezeichnet; Kopien der Photogramme für einzelne dieser
Ramanspektren haben wir an anderer Stelle (Physikal. Ztschr.
l. c.) veröffentlicht.

Beim Anblick von Fig. 1 fällt außer der bereits in Mit-
teilung I konstatierten Linienlücke zwischen 1800 und 2800 zu-
nächst auf, daß die meisten der in reinem Benzol vorhandenen
Frequenzen sich in den Mono-, zum Teil auch in den Biderivaten
mit nur geringen Abweichungen wiederholen. Diese Linien sind

für die Monoderivate in der folgenden Tabelle 34 zusammengestellt, wobei die Reihenfolge der Substanzen nach steigenden Werten der Frequenz 604 geordnet wurde. Wenn die Größe der Abweichungen auch die Fehlergrenzen übersteigen dürfte, so sind sie doch zu gering, als daß ein systematischer Gang bei Variation der Substituenten erkennbar wäre; die zu 604 gehörige Reihenfolge wiederholt sich nur sehr unvollkommen, wenn man die Substituenten etwa nach steigenden Werten von 993 oder 1589, bzw. nach fallenden Werten von 1176, bzw. 3057 anordnet. Für den Fall, als die Abweichungen als zufällig aufgefaßt werden, enthalten die letzten beiden Zeilen die Mittelwerte und die mittleren Fehler der Einzelangabe. Anzumerken ist die deutliche Verstärkung, die die Linie bei 1600 in Benzaldehyd und Azetophenon erfährt.

Neben den in den Derivaten erhalten bleibenden „beständigen“ Linien zeigt Benzol drei in den Derivaten nur fallweise vertretene Linien, bei 1368, 846 und 2947. Die erste von ihnen, 1368, ist schon in Benzol selbst so schwach, daß ihr Fehlen oder Auftreten in anderen Substanzen keine bindenden Schlüsse gestattet; wahrscheinlich ist sie zu der vorher besprochenen Gruppe der beständigen Linien zu zählen. Ihr abnormal starkes Vorkommen in Nitrobenzol (Tab. 25) schieben wir (vgl. w. u.) auf andere Ursachen.

Die Linie 2947 verschwindet, wenn ein Substituent eintritt, in dessen Komplex keine aliphatische C-H-Bindung vorhanden ist (z. B. in Nr. 17 bis 20 und 24 bis 27), erscheint aber, eventuell unter Verschiebung und Aufspaltung, in allen den Komplex CH enthaltenden Derivaten (21, 22, 4, 23, 28 bis 31)⁶. Da dieselbe Frequenz, wie a. a. O. (Physikal. Ztschr. I. c.) ausführlich besprochen wurde, auch in Benzol selbst vorhanden ist, so hat es den Anschein, als ob eine der sechs C-H-Bindungen des Benzols aliphatischen Charakter hätte; das zugehörige H-Atom müßte etwas lockerer gebunden sein als die restlichen fünf, denn die Frequenz 2947 ist etwas niedriger als 3057 und letztere wird üblicherweise der aromatischen C-H-Bindung zugeschrieben. Der eintretende Substituent des Monoderivates müßte sich an dieser Stelle kleinster H-Ablösearbeit ansetzen und müßte, wenn er nicht selbst eine aliphatische C-H-Bindung aufweist, die Frequenz 2947 zum Verschwinden bringen, wie es in der Tat alle bisherigen Versuche zeigten. Obwohl diese Annahme über ein ausgezeichnetes H-Atom im Benzol durch chemische Überlegungen kaum überprüfbar sein dürfte, so ist doch die durch sie bedingte Unsymmetrie schon gefühlsmäßig nicht sehr wahrscheinlich.

Was die dritte bei 846 gelegene nicht beständige Benzolfrequenz anbelangt, so ist ihr Auftreten in den meisten Fällen

⁶ Bei Benzaldehyd ist die Existenz dieser Linie allerdings unsicher (vgl. Tab. 22).

mit dem von 2947 gekoppelt; nur ist die Aussage hier unsicherer, weil die Linie anscheinend verschiebbar und in einer Gegend gelegen ist, in der sich die Linien überhaupt häufen.

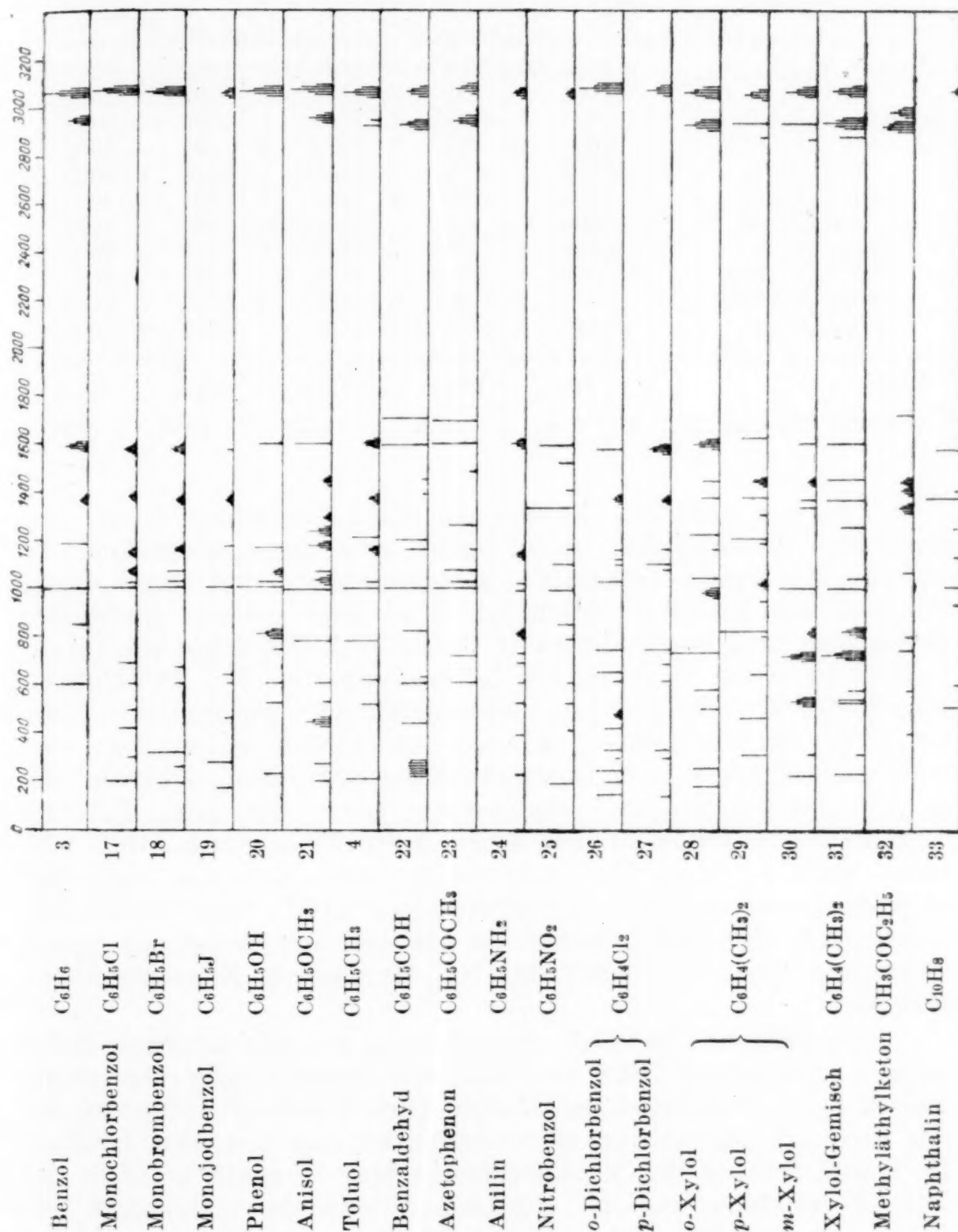


Fig. 1.

Auffallend ist jedenfalls das Fehlen dieser Linie in den Halogen-derivaten (17, 18, 19, 26, 27) und ihr kräftiges Auftreten bei 21, 4, 22, 29, 30, 31. Dagegen sollte sie in 20, 24, 25 fehlen, während Fig. 1 dort Linien zeigt, die allerdings anderen Ursprungs sein können.

Tabelle 34.

Die beständigen Benzollinien.

Tabelle											
Nr. 19, C_6H_5J	602	00	998	3	1168	00	1568	$\frac{1}{2}$	3048	2	
3, C_6H_6	604	4	993	10	1176	5	1589	$\frac{1}{3}$	3057	8	
25, $C_6H_5NO_2$	604	1	997	3	1156	1	1583	$\frac{1}{4}$	3045	1	
21, $C_6H_5OCH_3$	607	2	991	5	1174	3	1594	$\frac{1}{4}$	3062	5	
17, C_6H_5Cl	608	1	999	4	1152	1	1576	$\frac{1}{2}$	3062	5	
20, C_6H_5OH	608	2	1000	5	1164	3	1594	$\frac{1}{3}$	3055	5	
24, $C_6H_5NH_2$	609	00	990	$1\frac{1}{2}$	1143	00	1598	$\frac{1}{2}$	3044	2	
18, C_6H_5Br	611	1	999	4	1159	1	1575	$\frac{1}{2}$	3058	5	
22, C_6H_5COH	612	3	997	5	1159	$3\frac{1}{2}$	1594	$\frac{1}{7}$	3057	3	
23, $C_6H_5COCH_3$	615	3	1000	5	1155	4	1597	$\frac{1}{5}$	3063	4	
4, $C_6H_5CH_3$	619	2	1003	4	1152	4	1599	$\frac{1}{2}$	3049	5	
Mittel	609		997		1160		1588		3054		
Mittlerer Einzelfehler . .	5.04		4.77		9.91		10.7		6.97		

Von den weiteren in den einzelnen Benzolderivaten vorhandenen Ramanlinien seien ferner zwei herausgegriffen, die durch ihre große Intensität ausgezeichnet sind und deren Deutung uns gesichert erscheint. Und zwar erstens die in den Fettsäuren und ihren Estern (I. Mitteilung Nr. 7 bis 16), ferner in den Ketonen (Azeton Nr. 5, Azetophenon Nr. 23, Methyläthylketon Nr. 32) und im Aldehyd Nr. 22 vorkommende Linie bei 1700, die bis jetzt in allen untersuchten Substanzen auftrat, welche eine $C=O$ Doppelbindung aufweisen. Zweitens die in Nitrobenzol bei 1341 vorhandene Linie, die (vgl. Tab. 25) wegen ihrer besonderen Intensität im Spektrogramm sofort auffällt; da Carelli, Pringsheim und Rosen⁷ bei 1300 eine Frequenz sowohl in Salpetersäure ($OH.NO_2$) als im Natriumnitrit ($Na.NO_2$) finden, so glauben wir sicher zu gehen, wenn wir diese Linie mit der NO_2 -Gruppe in Zusammenhang bringen.

Die Frequenz bei 1440, die schon in der aliphatischen Reihe schwer zuzuordnen war, ist auch hier zwar häufig vorhanden, jedoch nicht einheitlich zu deuten. Ihre Existenz in Benzol, die wir in der I. Mitteilung errechneten, scheint uns jetzt fraglich. In Toluol könnte ihr Vorhandensein eine ungeklärte Linie der Tab. 4 verstehen lassen. Zusammen mit den Aussagen der Fig. 1, wo diese Ramanlinie in 21, 22, 23 und insbesondere in den Xylenen auftritt, könnte man wie in der I. Mitteilung zu dem Schluß kommen, sie der aliphatischen C-H-Bindung zuordnen zu sollen.

Die eingehendere Diskussion der bisherigen Ergebnisse, die einen größeren Raum beanspruchen wird und einen Versuch

⁷ A. Carelli, P. Pringsheim, B. Rosen, Ztschr. Physik 51, 1928, S. 411.

zur zahlenmäßigen Deutung des Aufbaues und der Verwandtschaft der Ramanspektren bringen soll, werden wir in einer besonderen Mitteilung durchführen.

Wir benützen neuerlich die Gelegenheit, mit herzlichem Dank auf die materielle Unterstützung durch Herrn Dr. Jerome Stonborough hinzuweisen, die uns die Durchführung dieser Untersuchung ermöglicht hat.

Studien zum Ramaneffekt

III. Versuche zur Deutung der Ramanspektren

Von

A. Dadiou und K. W. F. Kohlrausch, korr. Mitglied
d. Akad. d. Wissensch.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juni 1929)

Nach den bisherigen Ergebnissen der von uns selbst¹ sowie von andern Beobachtern durchgeführten Ramanversuche in Flüssigkeiten erscheint es uns nun nicht mehr zweifelhaft, daß mindestens ein Teil der in den Ramanspektren auftretenden Linien als die Äußerung der Schwingung bestimmter Teile des bestrahlten Moleküles gegeneinander anzusehen ist. Wenn wir auch von einer vollen Ausdeutung des gewonnenen Zahlenmaterials weit entfernt sind, so glauben wir doch zeigen zu sollen, daß qualitative und sogar halbquantitative Zusammenhänge vorhanden sind, die die schrittweise Annäherung an das erstrebte volle Verständnis und damit die Möglichkeit erhoffen lassen, die Ergebnisse der Ramanversuche für das Studium des Aufbaues der Materie nutzbringend zu verwerten.

In der Ultrarotspektroskopie werden bekanntlich² bei mehratomigen Kristallen „innere“ und „äußere“ Schwingungen unterschieden; übertragen auf ein beliebiges kompliziertes Molekül, in welchem sich mehrere Atome zu Gruppen und die Gruppen zum ganzen Molekül zusammensetzen, besagt dies: Wenn z. B. im Toluolmolekül $C_6H_5 \cdot CH_3$, das sich aus der Phenylgruppe C_6H_5 und der Methylgruppe CH_3 zusammengesetzt, die Bestandteile innerhalb der Gruppe gegeneinander schwingen (etwa H gegen C innerhalb des Methyls oder H gegen C, C gegen C usw. innerhalb des Phenyls), dann spricht man von „inneren Schwingungen“; schwingen dagegen die ganzen Gruppen gegeneinander, dann spricht man von äußeren Schwingungen. Der Unterschied beider Typen äußert sich z. B. in folgendem: Geht man vom Toluol- zum Anisolmolekül $C_6H_5 \cdot OCH_3$ über, dann ändern sich die inneren Schwingungen entweder gar nicht oder nur insoweit konstitutive Einflüsse die Bindungskraft etwas geändert haben mögen. Die äußere Schwingung des CH_3 erfolgt aber nicht mehr gegen C_6H_5 , sondern gegen C_6H_5O , wobei sowohl die Masse des Schwingungspartners als auch die Bindungskraft geändert ist. Innere Schwingungen bleiben also (abgesehen von

¹ A. Dadiou und K. W. F. Kohlrausch, Wiener Ber. 138, 1929, S. 41 und 335; im Text zitiert als I und II.

² Vgl. etwa Cl. Schäfer, Fortschritte der Mineralogie 9, 1924, S. 31.

konstitutiven Einflüssen) erhalten beim Übergang von einem Molekül zum andern, wenn nur die Gruppe erhalten bleibt; äußere Schwingungen dagegen bleiben nicht oder nicht in diesem Ausmaße unverändert.

Diese Einteilung fällt im wesentlichen mit der folgenden zusammen: Wenn zwei Massen m_1 und m_2 durch eine elastische Kraft f zusammengehalten werden und gegeneinander schwingen, so ist die Frequenz gegeben durch

$$\omega_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}, \quad (1)$$

worin

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

ist. Innerhalb ein und derselben Gruppe, die an verschiedene Reste angehängt wird, bleibt $\frac{1}{\mu}$ konstant, und f kann nur schwach variieren, da es sich um die Bindung zwischen den gleichen Atomen handelt, die nur sekundär durch die erwähnten konstitutiven Einflüsse um einiges geändert werden kann; der Wert von ω_0 dieser „inneren“ Schwingung ist für verschiedene Moleküle in der gleichen Gruppe nahe konstant; überdies ist er im allgemeinen höher als im folgenden Fall, weil die schwingenden Massen gewöhnlich geringer, die Bindekräfte, dem Begriff „Gruppe“ entsprechend, gewöhnlich größer sind als bei den äußeren Schwingungen. Bei diesen wird, wenn das Schwingen derselben Gruppe gegen verschiedene Restkomplexe verglichen wird, im allgemeinen sowohl f als auch μ geändert werden; ω_0 ist weit weniger konstant als im vorhergehenden Fall.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß sich diese Einteilung in innere und äußere Schwingungen auch für Flüssigkeitsmoleküle anwenden und zur ersten groben Systematik ihrer Raman-spektren verwerten läßt. Bei den Versuchen, mit Hilfe von Formel (1) zu quantitativen Aussagen zu kommen, verwenden wir als Maß für die Bindungskräfte die Mittelwerte der Spaltungsarbeiten unpolarer Bindungen in Cal/Mol , die von H. G. Grimm in Kapitel 6 des Handbuches für Physik, Band 24, zusammengestellt wurden.

a) „Innere“ Schwingungen.

1. Die aromatische C-H-Bindung.

Wie von anderer Seite und von uns selbst wiederholt festgestellt wurde, erscheint die Ramanfrequenz $\nu' = 3040$ bis 3060 cm^{-1} immer dann, wenn das bestrahlte Molekül eine aromatische C-H-Bindung aufweist. Die Stabilität dieser Frequenz zeigt, daß die Schwingungsparameter weitgehend unabhängig

sind von dem übrigen Aufbau des Moleküls; sie soll daher im folgenden als Bezugshäufigkeit verwendet werden. Nimmt man daher als unveränderliche Schwingungspartner C und H an, dann wird

$$\frac{1}{\mu_0} = \frac{1}{12} + 1 = 1.0833.$$

Für die Spaltungsarbeit wird $A_0 = 101 \text{ Cal/Mol}$ angegeben. Damit wird die Größe $A_0 \frac{1}{\mu_0} = 109.4$; sie sei mit K_0 bezeichnet. Ist für eine andere Schwingung analog $K = A \frac{1}{\mu}$ berechenbar, dann ist nach Gleichung (1) für sie die Häufigkeit zu erwarten:

$$\nu' = 3050 \sqrt{\frac{K}{K_0}} = 291.5 \sqrt{K} \quad (2)$$

eine Formel, von der im weiteren häufig Gebrauch gemacht werden wird.

2. Die aliphatische C-H-Bindung.

Zwischen 2840 und 2980 erscheinen im Ramanspektrum ein bis zwei Linien immer dann, wenn das Molekül eine aliphatische C-H-Bindung besitzt; einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Linienverschiebung oder Aufspaltung und dem Molekülbau haben wir bisher nicht gefunden. Das unerwartete Auftreten dieser Linie im Benzol haben wir in II eingehend diskutiert. Die Lage der stärkeren der beiden Linien kann man — vergleiche die Figuren 2 und 1 in I und II — im Mittel bei $\nu' = 2920$ ansetzen. Da für die Aufspaltung der aliphatischen C-H-Bindung 92 Cal/Mol nötig sind und $\frac{1}{\mu}$ wieder den Wert 1.0833 hat, so wäre zu erwarten gewesen:

$$\nu' = 291.5 \sqrt{99.6} = 2910.$$

3. Die C=O-Doppelbindung.

In allen bisher ausgemessenen Fettsäuren und ihren Estern, in Ketonen und Aldehyden, tritt eine kräftige, zwischen 1640 und 1732 gelegene Häufigkeit auf, die anscheinend der Schwingung des doppeltgebundenen O gegen C entspricht. Die mittlere Lage dieser Häufigkeit wäre, da die Spaltungsarbeit im Mittel für Aldehyde und Ketone mit $A = 188 \text{ Cal/Mol}$ angegeben wird und die reduzierte Masse

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{12} + \frac{1}{16} = 0.1458$$

ist, zu erwarten bei:

$$\nu' = 291.5 \sqrt{27.42} = 1525.$$

Wir stellen vorläufig fest, daß der nach der einfachen Gleichung (1) berechnete Wert zwar die richtige Größenordnung

hat, aber doch um etwa 10% kleiner ist als der mittlere experimentelle Wert.

An dem Beispiel der C = O-Bindung läßt sich aber die bereits im jetzigen Stadium unserer Kenntnis vorhandene Verwertungsmöglichkeit solcher Ramanversuche für chemische Fragen demonstrieren. Handelt es sich um „innere“ Schwingungen, bei denen $\frac{1}{\mu}$ zwar nicht genau bekannt zu sein braucht, aber bei den zu vergleichenden Molekülen denselben Wert hat, dann sind die auftretenden Frequenzänderungen auf Änderungen der Bindekraft zu schieben, die wiederum, da es sich um dieselbe Bindung in den verglichenen Fällen handelt, ein Maß für die sogenannten konstitutiven Einflüsse bilden. Für die C = O-Bindung erhielten wir z. B. je nach der Verbindungstyp (R bzw. R' = Alkyl, Ar = Aryl) die folgenden Frequenzwerte (Tabelle 1).

Tabelle 1.
C = O-Atomfrequenzen.

Substanz	ν'	Typus	$\bar{\nu}'$
Ameisensaures Äthyl	1710	$\text{R.C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OR}' \end{array}$	1722
Essigsäures Methyl	1724		
„ Äthyl	1732		
„ Amyl	1722		
Propionsäures Äthyl	1719		
Buttersäures Äthyl	1728		
Azeton	1704	$\text{R.C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{R}' \end{array}$	1707
Methyläthylketon	1710		
Benzaldehyd	1696	$\text{Ar.C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$	1696
Azetophenon	1678	$\text{Ar.C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{R} \end{array}$	1678
Ameisensäure	1646	$\text{R.C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$	1651
Essigsäure	1656		
Propionsäure	1646		
Buttersäure	1657		

Aus den den einzelnen Gruppierungen zugeordneten Mittelwerten ergibt sich: Die Einführung der O-H-Gruppe bewirkt eine so deutliche Erniedrigung der C = O-Frequenz, daß man der chemischen Sonderstellung des Karboxyls $-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ die Sonderstellung der tiefen Frequenz 1651 als typisch gegenüberhalten kann. Daß der zwischen Karboxyl und Karbonyl vorhandene Unterschied in der chemischen Funktion sich hier nicht

stärker äußert, wird verständlich, wenn man bedenkt, daß die typische Reaktionsweise der Karboxylgruppe im wesentlichen durch das locker gebundene H-Atom bestimmt wird und nicht durch die hier besprochene C=O-Bindung. Bezüglich der bindungslockernden Wirkung ordnen sich also die an der C=O-Gruppe haftenden Substituenten in die Reihe:

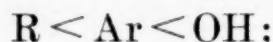


4. Die $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ -Bindung.

Für die innere Schwingung der Nitrogruppe wurden folgende Frequenzen gefunden:

Salpetersäure ³ $\text{NO}_2 \cdot \text{OH}$	1305
Nitromethan ⁴ $\text{NO}_2 \text{CH}_3$	1380
Nitrobenzol (II) $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	1341

Wieder ergibt sich bezüglich der bindungslockernden Wirkung der an der NO_2 -Gruppe haftenden Substituenten dieselbe Reihenfolge:



eine Reihenfolge, die vom chemischen Standpunkt aus durchaus annehmbar erscheint.⁵

Für die Spaltungsarbeit gibt Grimm den Wert an $A = 145 \text{ Cal/Mol}$; die reduzierte Masse für das System $\text{N} = \text{O}$ ist

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{14} + \frac{1}{16} = 0.1339.$$

Daher wäre nach Gleichung (2) als Frequenz zu erwarten:

$$\nu' = 291.5 \sqrt{19.42} = 1285 \text{ cm}^{-1},$$

ein Wert, der so wie im Falle 3. bei richtiger Größenordnung etwa 5% zu klein ist gegen den empirischen Mittelwert.

5. Die „beständigen“ Benzolfrequenzen.

Zu den inneren Schwingungen sind wegen ihrer Konstanz auch die in Mitteilung II als „beständig“ bezeichneten Benzolinien zu zählen; ihre Frequenzen sind 604, 993, 1176, 1368 (?), 1589 und 3057, wobei über letztere Frequenz bereits in 1. verfügt wurde. Die Gruppe, innerhalb derer diese inneren Schwingungen

³ A. Carelli, P. Pringsheim und B. Rosen, Ztschr. Physik 51, 1928, S. 511; vgl. auch A. Dadiou und K. W. F. Kohlrausch, Physikal. Ztschr. 30, 1929, S. 384.

⁴ A. Petrikaln und J. Hochberg, Z. physikal. Chem. 3, 1929, S. 217.

⁵ Vgl. z. B. A. Dadiou, Z. Elektrochem. 35, 1929, S. 283, und die dort angegebene Literatur.

auftreten, ist aber mit ihren sechs untereinander gebundenen Kohlenstoffatomen so kompliziert aufgebaut, daß die bisherigen einfachen Überlegungen für eine Deutung der zugehörigen Frequenzen nicht hinreichen. Man kann zunächst nur beschreibend feststellen, daß die genannten Linien in allen untersuchten Monoderivaten etwa gleich stabil sind; in vielen dieser Fälle erscheint knapp neben $\nu' = 1000$ eine zweite Linie mit $\nu' = 1020$, die vielleicht die Folge einer Aufspaltung ist. In den Biderivaten dagegen tritt ein Unterschied insofern auf, als in *p*-Xylol sowohl wie in *p*-Dichlorbenzol die sonst immer intensive Linie bei 1000 verschwindet, während die übrigen Frequenzen erhalten bleiben.

6. Die Frequenzen für O-H und N-H,

deren Auftreten als innere Schwingungen man in Analogie zu den Fällen 1. bis 4. erwarten könnte, und die, wenn man z. B. nach Swietoslawski (Handbuch der allgemeinen Chemie, Bd. VII, 1928) die Spaltungsarbeiten mit 147 und 108, die reduzierten Massen mit 1.0525 und 1.0714 ansetzt, bei $\nu'_{\text{OH}} = 3650$ bzw. $\nu'_{\text{NH}} = 3140$ liegen sollten, haben wir in unseren Spektrogrammen nicht gefunden.

b) „Äußere“ Schwingungen.

7. Die CH₃-Gruppe.

Wie wir bereits in unserer ersten Mitteilung (I) bemerkten, tritt in der Reihe der Fettsäuren und Ester beim Übergang von Ameisensäure $\text{H} \cdot \text{COOH}$ zur Essigsäure $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{COOH}$ eine Linie bei 890 cm^{-1} auf, die sich unter Verschiebungen bis zu Werten bei 727 in allen untersuchten Substanzen der aliphatischen und aromatischen Reihe wiederfindet, sofern sie die Methylgruppe besitzen. Sie hat z. B. im Toluol den Wert 782; rechnet man diese Schwingung zu den „äußeren“, dann ist es naheliegend, als die beiden Schwingungspartner einerseits die Methyl-, andererseits die Phenylgruppe anzusetzen. Damit wird

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{15} + \frac{1}{77} = 0.0797;$$

für $C_{\text{ar}} - C_{\text{al}}$ wird die Trennungsarbeit zu 80 Cal/Mol angegeben. Daher wäre für diese Gruppenschwingung als Frequenz zu erwarten:

$$\nu' = 291.5 \sqrt{6.38} = 738.$$

Gegen 782 ist der errechnete Wert wieder um 5.6% zu nieder.

Entsprechend dem Begriff „äußere Schwingung“ (S. 357) sollten sich die Frequenzen bei Substanzen mit gleicher Bindung verhalten wie die Wurzeln aus den in Betracht kommenden $\frac{1}{\mu}$ -Werten. Bei der Durchführung dieser Probe muß, um von kon-

stitutiven, den Wert von f in unbekannter Weise ändernden Einflüssen frei zu sein, eine entsprechende Auswahl unter den verfügbaren Substanzen getroffen werden. Eine solche Probe ist an drei Reihen vergleichbarer Substanzen in Tabelle 2 durchgeführt, die etwa in folgender Art zu lesen ist: Wenn in Essigsäure die Frequenz bei $\nu' = 890$ einer Schwingung der Methylgruppe gegen den Rest COOH zugeschrieben wird, dann sind in den zugehörigen Estern wegen der vergrößerten Masse des Restes die Frequenzen 863, 846, 820 zu erwarten, während bei

Tabelle 2.
CH₃-Gruppenfrequenz.

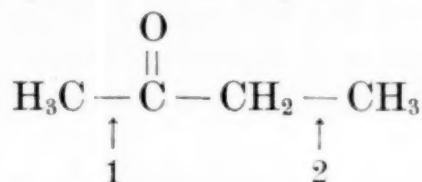
Substanz	Schwingungspartner	$\frac{1}{\mu}$	ν' beob.	ν' ber.
Essigsäure	$\text{H}_3\text{C} - \text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{smallmatrix}$	0·0889	890	—
Essigsaures Methyl	$\text{H}_3\text{C} - \text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OCH}_3 \end{smallmatrix}$	0·0837	845	863
Essigsaures Äthyl	$\text{H}_3\text{C} - \text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	0·0802	852	846
Essigsaures Amyl	$\text{H}_3\text{C} - \text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OC}_5\text{H}_{11} \end{smallmatrix}$	0·0754	816	820
Methyläthylketon	$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	0·0842	812	—
Äthylbenzol ¹	$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	0·0777	766	779
Azeton	$\text{H}_3\text{C} - \text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	0·0900	783	—
Methyläthylketon	$\text{H}_3\text{C} - \text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	0·0842	752	756
Azetophenon	$\text{H}_3\text{C} - \text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	0·0763	727	721

¹ Noch nicht veröffentlicht.

845, 852, 816 Frequenzen beobachtet wurden, die auch der Intensität nach einander ungefähr entsprechen. Der Vergleich der beobachteten und erwarteten Zahlen zeigt, daß die Rechnung das Wesentliche der Erscheinung erfaßt und daß nur in einem

Fall (Methylester) eine die Beobachtungsgenauigkeit merklich überschreitende Abweichung vorkommt.

Eine bemerkenswerte Konsequenz läßt sich nun aus dieser Tabelle ziehen. Wenn entsprechend der Tabelle 2 in Methyläthylketon zwei verschiedene Frequenzen der CH_3 -Gruppe deshalb auftreten, weil die eine Gruppe gegen ein doppelt an O gebundenes C schwingt, dann ist der konstitutive Einfluß dieser O-Doppelbindung auf die benachbarte C-C-Bindung quantitativ erfaßbar. Es müssen sich die Spaltungsarbeiten $-\frac{1}{\mu}$ in beiden Fällen gleich — wie die Quadrate der Frequenzen verhalten. Daraus folgt, daß im Methyläthylketon



die Spaltungsarbeit der C-C-Bindung bei 1 sich zu der bei 2 verhalten muß wie

$$752^2 : 812^2 = 0.858 : 1.$$

Die Doppelbindung erniedrigt also die benachbarte C-C-Bindung um 14%; leider scheinen keine thermochemischen Angaben vorzuliegen, an denen diese quantitative Aussage geprüft werden kann.

Dieser bindingslockernde Einfluß der $\text{C}=\text{O}$ -Bindung und seine Fernwirkung dürfte es auch sein, der den Vergleich des Verhaltens der CH_3 -Schwingung in den Fettsäuren erschwert. Die Methylgruppe wird beim Übergang von Essig- zu Propion- und Buttersäure zuerst durch eine, dann durch zwei zwischen-geschobene CH_2 -Gruppen von der $\text{C}=\text{O}$ -Bindung getrennt. Wollte man die zu erwartenden Frequenzen berechnen, so müßte man nicht nur die Änderung der Massen, sondern auch die Änderung der Bindekraft berücksichtigen; da über die Wirkung auf entferntere Bindungen sehr verschiedene, einander widersprechende Anschauungen existieren (z. B. „Theorie der induzierten abwechselnden Polarität“ oder die Lewissche Elektronenverschiebungstheorie), so soll von der Durchführung einer solchen Berechnung, bei der je nach dem eingenommenen Standpunkt verschiedene Ergebnisse erzielbar wären, abgesehen werden.

In Anisol $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{CH}_3$ tritt eine kräftige Frequenz bei $\nu' = 778 \text{ cm}^{-1}$ auf. Setzt man für die O-C-Bindung die Spaltungsarbeit nach Grimm mit 92 Cal/Mol an, die reduzierte Masse mit

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{93} + \frac{1}{15} = 0.0775,$$

dann erhält man nach Formel (2) den Erwartungswert

$$\nu' = 291.5 \sqrt{7.13} = 778 \text{ cm}^{-1},$$

der diesmal keine Unterschreitung gegenüber der Beobachtung aufweist.

8. Die OH-Gruppe.

In Analogie zum Verhalten der CH_3 -Gruppe wird man vermuten, daß sich auch die OH-Gruppe in äußerer Schwingung betätigt. In Phenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}$ würde die Masse 17 gegen die Masse 77 bei C-O-Bindung schwingen; es wird $\frac{1}{\mu} = 0.0718$, $A = 109$, daher die erwartete Frequenz

$$\nu' = 291.5 \sqrt{7.82} = 816 \text{ cm}^{-1};$$

in der Tat zeigt Phenol bei 807 eine kräftige, aber verwaschene Linie, während die unter 7. besprochenen CH_3 -Frequenzen fast immer scharf sind, soweit man bei Ramanlinien überhaupt von Schärfe sprechen kann.

In Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol mit den reduzierten Massen $\frac{1}{\mu} = 0.1255$, 0.0959 und 0.0729 und der für Alkohole geltenden mittleren Spaltungsarbeit $A = 94$ wären nach Formel (2) die folgenden OH-Gruppenfrequenzen zu erwarten, denen Frequenzwerte aus den Spektrogrammen von S. Venkateswaran und A. Karl⁶ gegenübergestellt sind.

	$\text{CH}_3\text{-OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-OH}$
Erwartete OH-Frequenzen	1005	878	764
Linie vorhanden bei	1031	884	767

Der Vergleich der in den Fettsäuren zu erwartenden OH-Gruppenschwingungen kann nur relativ geführt werden, da die der OH-Gruppe benachbarte $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung eine Lockerung in unbekanntem Maße herbeiführt. Ohne diese Lockerung würde man in Ameisensäure eine zu OH gehörige Frequenz bei 854 voraussagen; infolge der Lockerung muß sie merklich tiefer zu suchen sein. Nun zeigt Ameisensäure eine Frequenz bei 669, die im ameisensauren Äthyl, in welchem die OH-Gruppe durch OC_2H_5 ersetzt ist, fehlt. Schreibt man diese Frequenz der OH-Gruppe zu, dann sollten in den homologen Säuren die folgenden Frequenzen auftreten (Tabelle 3).

Daß die erwartete Frequenz 591 in Buttersäure nicht gefunden wurde, kann ohneweiters dadurch erklärt werden, daß die in Betracht kommenden Frequenzen schwach und die Aufnahmen durchwegs wegen starken Untergrundes ungünstig waren. Ein stärkerer Einwand gegen die getroffene Zuordnung scheint sich uns gefühlsmäßig zu erheben, wenn man in I, Abb. 2, die Ramanspektren der Säuren und ihrer Ester miteinander vergleicht; denn die Linie bei 620 tritt in fast allen diesen Substanzen auf und scheint einer ihnen allen gemeinsamen Bindung zugehören.

⁶ Venkateswaran und A. Karl, Z. physik. Chem. B, 1, 1928, S. 466.

Tabelle 3.
OH-Gruppenfrequenz.

Substanz	Schwingungspartner	$\frac{1}{\mu}$	ν' beob.	ν' ber.
Ameisensäure	$\text{HO} - \text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{smallmatrix}$	0·0933	669	—
Essigsäure	$\text{HO} - \text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	0·0820	618	626
Propionsäure	$\text{HO} - \text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	0·0763	601	604
Buttersäure	$\text{HO} - \text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{C}_3\text{H}_7 \end{smallmatrix}$	0·0729	fehlt	591

9. Die NH_2 -Gruppe.

Nach Formel (2) wäre für die NH_2 -Gruppe in Anilin $[\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2]$ mit $\frac{1}{\mu} = 0\cdot0755$ und $A = 85$ eine Frequenz bei

$$\nu' = 291\cdot5 \sqrt{6\cdot42} = 738 \text{ cm}^{-1}$$

zu erwarten, während die stärkste, nicht zu den beständigen Benzollinien gehörige Frequenz bei 813 beobachtet wurde. Der errechnete Wert wäre, wenn die Zuordnung richtig ist, um 10% zu nieder.

10. Die Lücke in den Ramanspektren

der bisher von uns untersuchten organischen Substanzen zwischen $\nu' = 1800$ und $\nu' = 2800 \text{ cm}^{-1}$, auf die wir wiederholt hingewiesen haben, findet ihre einfache Erklärung in der Sonderstellung, die die inneren Atomschwingungen für den Fall, als der eine Schwingungspartner ein H-Atom ist, gegenüber den anderen Schwingungsmöglichkeiten besitzt. Die Kombinationen C-H, O-H, N-H haben reduzierte Massen, von 1·08 bis 1·06. Die nächstschwerere Kombination wäre C-C mit $\frac{1}{\mu} = 0\cdot167$. Bei gleicher rücktreibender Kraft würde die zugehörige Frequenz bei

$$\nu' = 291\cdot5 \sqrt{0\cdot167/1\cdot08} = 1145 \text{ cm}^{-1}$$

zu liegen kommen; und es muß die Bindungskraft sehr ansteigen, wenn sie, wie bei der C=O-Doppelbindung, die Fre-

quenz in die Gegend von 1800 hinauftreiben soll⁷. Dadurch ist das Fehlen von Linien im Intervall von 1800 bis 2800 cm^{-1} begreiflich, vorausgesetzt, daß nicht Oberschwingungen oder additive Kombinationsschwingungen auftreten. Auch der Fall, daß ein anregendes Lichtquant mehrfach gestreut und um zwei oder höhere Vielfache der für eine Ramanlinie nötigen Energie verringert wird, würde die oben erwähnte Lücke ausfüllen. Ihr Vorhandensein ist dann umgekehrt eine Stütze für die Behauptung, daß diese Fälle nicht oder in nicht merklicher Häufigkeit auftreten.

c) Schlußbemerkungen.

Man dürfte zugeben, daß die in den Ziffern 1—9 herausgegriffenen Ramanlinien sich mit einer für einen ersten Versuch hinreichenden Annäherung durch die einfache der Formel (1) zugrunde liegende Annahme qualitativ und in ungefährer Übereinstimmung auch quantitativ erklären lassen. Die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit dieser Formel scheinen aber, wie es ja auch vorauszusehen war, nur ausnahmsweise erfüllt zu sein. Weder kann man auf diesem Wege die Frequenzen der Halogenderivate des Benzols, noch die bei komplizierterem Aufbau des Substituenten aufscheinenden Linien, noch endlich überhaupt die in der Gegend unter $\nu' = 400\text{ cm}^{-1}$ vorkommenden Ramanfrequenzen errechnen. Es ist gefühlsmäßig begreiflich und ließe sich aus der Theorie der Koppelschwingungen, soweit sie für einfache Fälle analytisch übersichtlich ist, leicht zeigen, daß in einem System von untereinander gekoppelten schwingungsfähigen Gebilden das Auftreten *unverstimmter* „äußerer“ Gruppenschwingungen oder „innerer“ Schwingungen der Gebilde gegeneinander nur unter extremen Bedingungen zu erwarten ist. Bei der Gruppenschwingung z. B., bei der das System in zwei gegeneinander schwingende Gruppen geteilt wird, müssen die Bindungen innerhalb jeder Gruppe sehr fest gegen die Bindung zwischen den beiden Gruppen sein. (Beispiel $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$.) Bei der unverstimmten „inneren“ Schwingung, bei der zwei Gebilde des Systems so gegeneinander schwingen, wie wenn sie vom Systemrest unbeeinflussbar wären, muß die Brücke zu diesem Rest, über welche die Beeinflussung kommen müßte, eine relativ sehr lockere sein. Sind diese Extremfälle nicht realisiert, dann tritt eine Koppelungsschwingung auf; ihre Wirkung auf das Ramanspektrum müßte sich im wesentlichen in einer Verstimmung äußern derart, daß die beobachteten Frequenzen höher zu erwarten sind, als sie nach Formel (1) errechnet werden, und daß außerdem Linien mit viel niedrigeren Frequenzen neu auftreten. Dies stimmt mit dem qualitativen Befund. Eine exaktere Aussage muß einer eingehenden und

⁷ Anm. bei der Korr.: vgl. dazu die von A. Petrikaln, Z. physikal. Chem. 3, 1929, S. 360, für $\text{C} \equiv \text{N}$ gefundene Frequenz $\nu' = 2200\text{ cm}^{-1}$.

voraussichtlich nicht ganz leichten theoretischen Analyse vorbehalten bleiben.

Wir glauben also, daß der hier beschrittene Weg der richtige und durch Zuhilfenahme der Theorie der Koppelschwingungen ausbaufähig ist. Eine weitere Möglichkeit bietet dann noch der Versuch, ob nicht die niederen Frequenzen in manchen Fällen als Kombinationsschwingungen (Differenztöne) erklärt werden können.